

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

IMINOPHOSPHORANYLPHOSPHANE

ZUR CHEMIE ELEKTRONENREICHER PHOSPHANE

ANDREAS BENJAMIN ECKART

aus

München

2014

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 27. April 2014

Dissertation eingereicht am: 29. April 2014

1. Gutachter: Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff

2. Gutachter Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

Mündliche Prüfung am: 11. Juni 2014

Danksagung

Mein Dank gilt an vorderster Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Konstantin KARAGHIOSOFF für die jahrelange Unterstützung, seinen fachlichen Rat und Ideenreichtum, insbesondere bei scheinbar unlösbaren NMR-Spektren, für die oft langwierige Suche nach winzigsten Kristallen in NMR-Röhrchen, die eigentlich schon längst vergessen waren, für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, auch zu eher ungewöhnlichen Arbeitszeiten, sowie für seine generelle Begeisterung, die er meiner Arbeit entgegengebracht hat. Zudem danke ich für die Möglichkeit, meine Promotion berufsbegleitend durchführen zu können und die großen Freiheiten die mir gegeben wurden um sowohl die Promotion als auch die Arbeit erfolgreich unter einen Hut zu bekommen.

Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Nutzungsmöglichkeiten unterschiedlicher Gerätschaften, sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens meiner Dissertation.

Dr. Hans-Christian MÜLLER danke ich für die Chance meine Promotion berufsbegleitend durchführen zu können und damit auch für Möglichkeit, schon während meiner Promotionszeit in die Arbeitswelt einzusteigen. Dr. Stefan TYROLLER danke ich dafür diesen Weg weiter unterstützt zu haben und mir in den letzten drei Jahren stets die Freiheiten zu geben, um sowohl die Arbeit bei PharmaZell als auch die Promotion erfolgreich zu gestalten.

Ein Dankeschön auch an Frau Irene SCHECKENBACH für die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei zahlreichen bürokratischen Problemen, vor allem in der letzten Phase der Promotionszeit.

Bei meinen Laborkollegen Andreas PREIMESSER, Dr. Alexander PENDER, Stefan HUBER, Dr. Stefanie SCHÖNBERGER, Dr. Susanne SCHEUTZOW und Thomas REICH bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und einen schönen Alltag im Labor. Außerdem danke ich Camilla EVANGELISTI, meiner Nachbarin im Computerraum während der letzten Phase meiner Arbeit, für die nette Atmosphäre und für die Durchführung der theoretischen Berechnungen. Nicht zu vergessen Marcos KETTNER für abwechslungsreiche Ziele zur Mittagspause und zahlreiche willkommene Auszeiten vor allem gegen Ende eines Arbeitstages.

Beim gesamten X-Ray-Team möchte ich mich für die Messungen zahlreicher Kristalle bedanken und im Speziellen bei Dr. Karin LUX, die mir bei Lösungen komplizierter Datensätze mit ihrem fachlichen Rat stets eine große Hilfe war.

Ein großer Dank auch an meine F-Praktikanten Christian KLEIN-HEBLING, Christian SCHÜTZ, Maximilian HEININGER, Nils WINTER, Paul STOCKMANN und Stefan HIEKE sowie an die Masterstudentin Irina BART, die mit ihren Arbeiten und Ergebnissen einen erheblichen Beitrag zu dieser Dissertation geleistet haben.

Für das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich mich bei Thomas REICH und Lucia STÖGER bedanken, die mir zudem gezeigt haben, dass die Komma-Setzung nicht gerade zu meinen Stärken gehört.

Weiter danke ich meinen Kolleginnen in der Qualitätssicherung bei PharmaZell: Angelika WEINMANN, Annemarie HEISS, Marion INGRASSIA und Michaela WIESER. Durch eure Flexibilität bezüglich meiner Arbeitszeiten habt ihr auch einen Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit geleistet.

Abschließend gilt mein größter Dank meinen ELTERN, die stets an mich geglaubt haben und ohne deren uneingeschränkte Unterstützung und Rückhalt sowohl das Chemiestudium als auch diese Arbeit nicht möglich gewesen wären, sowie meinem Bruder Christian ECKART, meiner ganzen restlichen Familie, meinen Schwiegereltern und meiner Freundin Lucia STÖGER, die mich alle stets unterstützt und ermutigt haben und das in allen Situationen des Lebens.

Kurze Inhaltsübersicht

Inhaltsverzeichnis.....	iii
Abkürzungsverzeichnis.....	xiii
1 Einleitung	1
2 Iminophosphoranyldihalogenphosphane.....	5
3 Iminophosphoranylmonochlorphosphane	49
4 Iminophosphoranyl substituierte Phosphane	81
5 PNP-Kationen	125
6 Bisiminophosphorane.....	149
7 Übergangsmetallkomplexe	157
8 Zusammenfassung	181
9 Experimenteller Teil	191
10 Anhang	231

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	xiii
----------------------------	------

1 Einleitung	1
---------------------------	----------

1.1 Allgemeine Aufgabenstellung.....	4
--------------------------------------	---

2 Iminophosphoranyldihalogenphosphane.....	5
---------------------------------------------------	----------

2.1 Allgemeines.....	5
----------------------	---

2.2 Iminophosphoranyldichlorphosphane	7
---------------------------------------------	---

2.2.1 Allgemeines	7
-------------------------	---

2.2.2 Synthese	8
----------------------	---

2.2.2.1 <i>N</i> -(Trimethylsilyl)iminophosphorane	8
----------------------------------------------------------	---

2.2.2.2 Iminophosphoranyldichlorphosphane.....	10
------------------------------------------------	----

2.2.3 NMR-Spektroskopie	11
-------------------------------	----

2.2.4 Molekül- und Kristallstrukturen	13
---------------------------------------------	----

2.2.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldichlorphosphan (3b)	13
------------------------------------------------------------------------------------------------	----

2.2.4.2 Kristallstruktur von Tri- <i>para</i> -tolyliminophosphoranyldichlorphosphan (3c)	16
----------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

2.3 Iminophosphoranyldibromphosphane	17
--------------------------------------------	----

2.3.1 Allgemeines	17
-------------------------	----

2.3.2 Synthese	18
----------------------	----

2.3.3 NMR-Spektroskopie	18
-------------------------------	----

2.3.4 Molekül- und Kristallstrukturen	20
---------------------------------------------	----

2.3.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldibromphosphan (4b)	20
-----------------------------------------------------------------------------------------------	----

2.4 Iminophosphoranyldifluorphosphane.....	22
--------------------------------------------	----

2.4.1 Synthese	22
----------------------	----

2.4.2 NMR-Spektroskopie	23
-------------------------------	----

2.5 Eigenschaften und Reaktivität.....	24
----------------------------------------	----

2.5.1 Oxidation	24
-----------------------	----

2.5.1.1 Kristallstruktur von Cy ₃ PNP(S)PCl ₂ (8b)	24
-----------------------------------------------------------------------------------------	----

2.5.2 Hydrolyse.....	26
----------------------	----

2.5.3	Nukleophile Substitution mit protischen Nukleophilen	30
2.5.3.1	Reaktion mit Alkoholen	30
2.5.3.2	Reaktion mit sekundären Aminen	34
2.5.4	Reaktion mit Kohlenstoff-Nukleophilen	36
2.5.4.1	Umsetzungen mit Cyclohexylmagnesiumchlorid	36
2.5.4.2	Umsetzungen mit <i>tert</i> -Butylmagnesiumchlorid	39
2.5.4.3	Umsetzungen mit Aryl-Grignard-Reagenzien	42
2.5.5	Reaktion mit GaCl ₃	42
3	Iminophosphoranylmonochlorphosphate	49
3.1	Iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphate mit Alkoxy oder Aryloxygruppen R ₃ PNP(Cl)(OR ^ε)	49
3.1.1	Allgemeines	50
3.1.2	Synthese	50
3.1.3	NMR-Spektroskopie	51
3.1.4	Molekül- und Kristallstrukturen	51
3.1.4.1	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-2- <i>tert</i> -butyl-6-methylphenoxychlorphosphan (14a)	51
3.1.4.2	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-2,6-di- <i>tert</i> -butylphenoxychlorphosphan (15a)	53
3.1.4.3	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-2,6-di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenoxychlorphosphan (16a)	55
3.2	Iminophosphoranylaminochlorphosphate R ₃ PNP(Cl)(NR ^ε ₂)	58
3.2.1	Allgemeines	58
3.2.2	Synthese	58
3.2.3	NMR-Spektroskopie	59
3.2.4	Molekül- und Kristallstrukturen	60
3.2.4.1	Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldiethylaminochlorphosphan (27b)	60
3.2.4.2	Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldimethylaminochlorphosphan (52b)	63
3.2.5	Theoretische Berechnungen	65
3.2.6	Reaktionen der Iminophosphoranylaminochlorphosphate	66
3.2.6.1	Oxidation	66
3.2.6.2	Reaktion mit Trimethylsilyltriflat	67
3.3	Umsetzungen von R ₃ PNSiMe ₃ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan	68

3.4	Umsetzungen von $R_3PNSiMe_3$ mit Ylidyldichlorphosphanen	71
3.4.1	NMR-Spektroskopie	74
3.4.2	Kristallstrukturen verschiedener Hydrolyseprodukte	75
3.4.2.1	Kristallstruktur von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid (66) ...	75
3.4.2.2	Kristallstruktur von 3-Methylbenzyl-triphenylphosphoniumchlorid (67)	76
3.4.2.3	Kristallstruktur von $Ph_3P-CH_2-P(H)(O)(OH)$ (68)	77
4	Iminophosphoranyl substituierte Phosphate	81
4.1	Iminophosphoranyldialkyl- und -diaryloxyphosphate $R_3PNP(OR')_2$	83
4.1.1	Allgemeines	83
4.1.2	Synthese	84
4.1.3	NMR-Spektroskopie	85
4.1.4	Molekül- und Kristallstrukturen	86
4.1.4.1	Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenoxyphosphan (19b)	86
4.1.4.2	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-bis-(2- <i>tert</i> -butyl-6-methylphenoxy)phosphan (20a)	89
4.1.4.3	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-bis-(<i>o</i> -menthylphosphit (21a))	90
4.1.4.4	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-(<i>S</i>)-bi-2-naphtylphosphit (23a)	92
4.1.5	Oxidationen	95
4.1.5.1	Molekül und Kristallstrukturen	96
4.2	Iminophosphoranyldiaminophosphate $R_3PNP(NR')_2$	104
4.2.1	Allgemeines	104
4.2.2	Synthese	105
4.2.3	NMR-Spektroskopie	105
4.3	Iminophosphoranyldialkyl- und -diarylphosphate $R_3PNPR'_2$	106
4.3.1	Allgemeines	106
4.3.2	Synthese	106
4.3.3	NMR-Spektroskopie	107
4.3.4	Molekül- und Kristallstrukturen	108
4.3.4.1	Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenylphosphan (72b)	108
4.3.4.2	Kristallstruktur von Tri- <i>para</i> -tolyliminophosphoranyldiphenylphosphan (72c)	109

4.3.5	Eigenschaften und Reaktivität.....	111
4.3.5.1	Oxidationen.....	111
4.3.5.2	HCl-Addukte.....	113
4.3.5.3	Reaktion mit Phosphor-Elektrophilen.....	117
4.3.5.4	Reaktion mit Bor-Elektrophilen.....	120
5	PNP-Kationen.....	125
5.1	Allgemeines.....	126
5.2	Synthese.....	129
5.3	NMR-Spektroskopie.....	130
5.4	Molekül- und Kristallstrukturen.....	131
5.4.1	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethyl- phosphoniumiodid (82a).....	131
5.4.2	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranylbutyldiphenyl- phosphoniumiodid (83a).....	134
5.4.3	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranylbenzyldiphenyl- phosphoniumbromid (84a).....	135
5.4.4	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethylacetyl- phosphoniumbromid (85a).....	137
5.4.5	Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranylbutyldiphenyl- phosphoniumiodid (83b).....	139
5.4.6	Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranylbenzyldiphenyl- phosphoniumbromid (84b).....	141
5.4.7	Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyldiphenoxymethyl- phosphoniumiodid (86a).....	142
5.5	Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Diiodmethan.....	144
6	Bisiminophosphorane.....	149
6.1	Allgemeines und Synthese.....	149
6.2	Reaktion mit PCl_3	150
6.3	Reaktion mit Ph_2PCl	154
7	Übergangsmetallkomplexe.....	157
7.1	Allgemeines.....	157
7.2	Rhodium(III)-Komplexe.....	158
7.3	Palladium(II)-Komplexe.....	163
7.4	Platin(II)-Komplexe.....	169
7.5	Platin(0)-Komplexe.....	176

8	Zusammenfassung	181
8.1	Iminophosphoranyldihalogenphosphane	181
8.2	Iminophosphoranylmonochlorphosphane	183
8.3	Iminophosphoranyl substituierte Phosphane	185
8.4	Bisiminophosphorane	188
8.5	Übergangsmetallkomplexe	189
9	Experimenteller Teil	191
9.1	Allgemeine Arbeitstechnik	191
9.2	Chemikalien	191
9.2.1	Lösungsmittel	192
9.3	Analytik	192
9.3.1	NMR-Spektroskopie	192
9.3.2	Einkristallröntgenstrukturanalyse	193
9.3.3	Massenspektrometrie	193
9.3.4	Elementaranalyse	194
9.4	Experimente	194
9.4.1	<i>N</i> -(Trimethylsilyl)iminophosphorane	194
9.4.2	Iminophosphoranyldihalogenphosphane	196
9.4.2.1	Synthese von Triphenyliminophosphoranyldichlorphosphan (3a)	196
9.4.2.2	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldichlorphosphan (3b)	197
9.4.2.3	Synthese von Tri- <i>para</i> -tolyliminophosphoranyldichlorphosphan (3c)	197
9.4.2.4	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ mit PBr_3	198
9.4.2.5	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldibromphosphan (4b)	198
9.4.2.6	Umsetzung von $n\text{Bu}_3\text{PNSiMe}_3$ mit PBr_3	198
9.4.2.7	Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ mit $\text{TEA} \cdot 3\text{HF}$	198
9.4.3	Reaktion der Iminophosphoranyldihalogenphosphane mit Schwefel	199
9.4.4	Reaktionen der Iminophosphoranyldihalogenphosphane mit Alkoholen – Synthesen von $\text{R}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{OR})$ und $\text{R}_3\text{PNP}(\text{OR})_2$	199
9.4.4.1	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Phenol (1:1)	199
9.4.4.2	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Phenol (1:2)	199
9.4.4.3	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 2- <i>tert</i> -Butyl-6-methylphenol (1:1) – Synthese von 14a	200
9.4.4.4	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 2- <i>tert</i> -Butyl-6-methylphenol (1:2) – Synthese von 20a	200

9.4.4.4.1	Umsetzung von 20a mit Schwefel.....	201
9.4.4.5	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol (1:1) – Synthese von 15a	201
9.4.4.6	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl- phenol (1:1) – Synthese von 16a	202
9.4.4.7	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit (–)-Menthol (1:1).....	203
9.4.4.8	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit (–)-Menthol (1:2) – Synthese von 21a	203
9.4.4.9	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 1-Adamantanol (1:1).....	204
9.4.4.10	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 1-Adamantanol (1:2) – Synthese von 22a	204
9.4.4.11	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit (S)-1,1'-Bi-2-naphthol (1:1) – Synthese von 23a	205
9.4.4.12	Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ mit Methanol	205
9.4.4.13	Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ mit Ethanol	205
9.4.5	Reaktionen von $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$ mit Phosphiten – Synthesen von $\text{R}_3\text{PNP(OR)}_2$	206
9.4.5.1	Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenoxy- phosphan (19a).....	206
9.4.5.2	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenoxy- phosphan (19b).....	206
9.4.5.2.1	Umsetzung von 19b mit Schwefel	207
9.4.5.2.2	Umsetzung von 19b mit Selen	207
9.4.5.3	Synthese von Tri- <i>para</i> -tolyliminophosphoranyldiphenoxy- phosphan (19c)	208
9.4.5.3.1	Umsetzung von 19c mit Schwefel.....	208
9.4.5.3.2	Umsetzung von 19c mit Selen.....	208
9.4.6	Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Aminen – Synthesen von $\text{R}_3\text{PNP(Cl)(NR}_2\text{)}$ und $\text{R}_3\text{PNP(NR}_2\text{)}_2$	209
9.4.6.1	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Diethylamin (1:2)	209
9.4.6.2	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Diethylamin (1:5)	209
9.4.6.3	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Diphenylamin (1:2).....	209
9.4.6.4	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Diphenylamin (1:5).....	209
9.4.6.5	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit <i>N</i> -Methylanilin (1:5).....	210
9.4.6.6	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Dibenzylamin (1:2).....	210
9.4.6.7	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit Dibenzylamin (1:6).....	210
9.4.6.8	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ mit 2,2,6,6-Tetramethyl- piperidin (1:3).....	210

9.4.7	Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Triamino- phosphanen – Synthesen von $R_3PNP(Cl)(NR_2)$	211
9.4.7.1	Synthese von Triphenylimiophosphoranyldiethylamino- chlorphosphan (27a)	211
9.4.7.2	Synthese von Tricyclohexylimiophosphoranyldiethylamino- chlorphosphan (27b)	211
9.4.7.2.1	Umsetzung von 27b mit elementarem Schwefel	212
9.4.7.2.2	Umsetzung von 27b mit TMS-Triflat	212
9.4.7.3	Synthese von Tricyclohexylimiophosphoranyldimethylamino- chlorphosphan (52b)	212
9.4.7.3.1	Umsetzung von 52b mit elementarem Schwefel	213
9.4.7.3.2	Umsetzung von 52b mit elementarem Selen	213
9.4.8	Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Kohlenstoff- nukleophilen.....	213
9.4.8.1	Umsetzung von Ph_3PNPCL_2 mit Cyclohexylmagnesiumchlorid..	213
9.4.8.2	Umsetzung von Ph_3PNPCL_2 mit <i>tert</i> -Butylmagnesiumchlorid	213
9.4.8.3	Umsetzung von Ph_3PNPCL_2 mit <i>tert</i> -Butylmagnesiumchlorid	214
9.4.8.4	Umsetzung von Ph_3PNPCL_2 mit 2,4,6-Trimethylphenyl- magnesiumbromid	214
9.4.8.5	Umsetzung von Ph_3PNPCL_2 mit 2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl- magnesiumbromid	214
9.4.9	Reaktionen von $R_3PNSiMe_3$ mit Chlorphosphanen – Synthesen von R_3PNPR_2	215
9.4.9.1	Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenyl- phosphan (72a)	215
9.4.9.2	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenyl- phosphan (72b)	215
9.4.9.2.1	Umsetzung von 72b mit Schwefel	216
9.4.9.3	Synthese von Tri- <i>para</i> -tolyliminophosphoranyldiphenyl- phosphan (72c).....	216
9.4.9.3.1	Umsetzung von 72c mit Schwefel	217
9.4.9.3.2	Umsetzung von 72c mit Selen	217
9.4.9.4	Umsetzung von $Cy_3PNSiMe_3$ mit <i>iPr</i> ₂ PCl.....	217
9.4.10	Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit $GaCl_3$	217
9.4.10.1	Umsetzung von Cy_3PNPCL_2 mit $GaCl_3$ (1:0.5).....	217
9.4.10.2	Umsetzung von Cy_3PNPCL_2 mit $GaCl_3$ (1:1).....	217
9.4.10.3	Umsetzung von Cy_3PNPCL_2 mit $GaCl_3$ (1:2).....	218
9.4.10.4	Umsetzung von Cy_3PNPCL_2 mit $GaCl_3$ (1:4).....	218

9.4.11	Reaktion von $R_3PNSiMe_3$ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-yliden-methyldichlorphosphan	218
9.4.11.1	Umsetzung von $R_3PNSiMe_3$ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan (1:1)	218
9.4.11.2	Umsetzung von $R_3PNSiMe_3$ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan (1:2)	218
9.4.12	Reaktionen von $R_3PNSiMe_3$ mit Ylidyldichlorphosphanen	219
9.4.12.1	Umsetzung von $Ph_3PNSiMe_3$ mit $Ph_3PC(Ph)PCl_2$	219
9.4.12.2	Umsetzung von $Cy_3PNSiMe_3$ mit $Ph_3PC(3-MePh)PCl_2$	219
9.4.13	Reaktion der Iminophosphoranylphosphane mit Elektrophilen	219
9.4.13.1	Umsetzung von Cy_3PNPh_2 mit Ph_2PCl	219
9.4.13.2	Umsetzung von Ph_3PNPh_2 mit BCl_3 – Synthese von 80	219
9.4.14	PNP-Salze	220
9.4.14.1	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenylmethylphosphoniumiodid (81b)	220
9.4.14.2	Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethylphosphoniumiodid (82a)	221
9.4.14.3	Synthese von Triphenyliminophosphoranylbutyldiphenylphosphoniumiodid (83a)	221
9.4.14.4	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranylbutyldiphenylphosphoniumiodid (83b)	222
9.4.14.5	Synthese von Triphenyliminophosphoranylbenzyldiphenylphosphoniumbromid (84a)	223
9.4.14.6	Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranylbenzyldiphenylphosphoniumbromid (84b)	224
9.4.14.7	Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethylacetylphosphoniumbromid (85a)	224
9.4.14.8	Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenoxymethylphosphoniumiodid (86a)	225
9.4.15	Bisiminophosphorane	226
9.4.15.1	Synthese von Bis-(<i>N</i> -trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)ethan (90)	226
9.4.15.2	Synthese von Bis-(<i>N</i> -dichlorphosphinoiminodiphenylphosphoranyl)ethan (92)	226
9.4.15.3	Umsetzung von 90 mit Ph_2PCl	227
9.4.16	Übergangsmetallkomplexe	227
9.4.16.1	Synthese von $[Cp^*Rh(Cl)_2P(Ph)_2(NPPh_3)]$ (95)	227
9.4.16.2	Synthese von $[PdCl_2\{P(OPh)_2(NPCy_3)\}]_2$ (96b)	228
9.4.16.3	Synthese von $[PdCl_2\{P(Ph)_2(NPCy_3)\}]_2$ (97b)	228
9.4.16.4	Umsetzung von Cy_3PNPPh_2 mit $PtCl_2$	229

9.4.16.5	Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ mit PtCl_2	229
9.4.16.6	Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ mit Ethylen-bis- (triphenylphosphan)platin.....	229
10	Anhang	231
10.1	Formelverzeichnis	231
10.1.1	Substituentenschlüssel	231
10.1.2	Verzeichnis der Verbindungen	231
10.2	Kristallographische Daten	238
10.3	Literaturverzeichnis.....	254

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström (10^{-10} m)
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
bs	breites Singulett (NMR)
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
CCD	Charge coupled device
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
Ch	Chalkogen
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
dd	Dublett aus Dubletts (NMR)
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
DCI	Direkte chemische Ionisation
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisation
Dt	Dublett aus Triplets (NMR)
EA	Elementaranalyse
Et	Ethyl
et al.	<i>et alli</i> (und andere)
exp.	experimentell
FAB	fast atom bombardement
gef.	gefunden
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
LP	<i>lone pair</i> (freies Elektronenpaar)
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MHz	Megahertz
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
NBO	<i>natural bond orbital</i>
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium

NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
ppm	parts per million
<i>p</i> Tol	<i>para</i> -Tolyl
Pyr	Pyrrolidin
q	Quartett (NMR)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
sept	Septett (NMR)
t	Triplett (NMR)
td	Triplett aus Dubletts (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

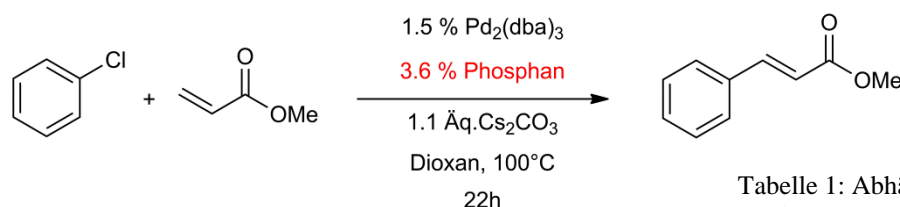
1 Einleitung

Bereits im 17. Jahrhundert entdeckte der Alchimist Hennig BRANDT das Element Phosphor, als er beim Destillieren von Urin und Glühen des Rückstands einen sonderbaren Stoff erhielt, welchen er „kaltes Feuer“ nannte und bei dem es sich um weißen Phosphor handelte.^[1] Die Zugehörigkeit des Phosphors zu den chemischen Elementen wurde allerdings erst hundert Jahre später durch Antoine Laurent LAVOISIER erkannt.^[2] Phosphor kommt in allen Oxidationsstufen zwischen $-III$ und $+V$ und den Koordinationszahlen 1 bis 6 vor und bildet mit sehr vielen Nichtmetallen kovalente Verbindungen. Diese enorme Vielfalt an Verbindungs- und Strukturmöglichkeiten macht die Forschung auf diesem Gebiet sehr interessant.

Eine große Verbindungsklasse in der Phosphorchemie stellen die Phosphane dar. Bekannt sind diese bereits seit dem 19. Jahrhundert vor allem durch die Arbeiten von THÉNARD^[3] und HOFFMANN^[4], sie sind aber noch immer Gegenstand der aktuellen Forschung. Von besonderem Interesse sind die organischen Phosphane, die sich von den zahlreichen Wasserstoffverbindungen des Phosphors durch Ersetzen der H-Atome durch organische Substituenten ableiten. Die wichtigsten Vertreter sind dabei tertiäre Phosphane des Typs PR_3 (R = Alkyl, Aryl), welche durch die Reaktion von metallorganischen Reagenzien wie Grignard-, Organolithium- oder Organozinkverbindungen mit Phosphortrichlorid gut hergestellt werden können. Phosphane dieser Art spielen heutzutage in der organischen Synthese eine wichtige Rolle, was vor allem auf ihre herausragende Bedeutung als Liganden für Übergangsmetalle in der homogenen Katalyse zurückzuführen ist.^[5] Seit den Arbeiten von REPPE et al. in der Mitte des 20. Jahrhunderts, die gezeigt haben, dass Nickel-Triphenylphosphan-Komplexe bei der Cyclisierung von Acetylenen und Vinylverbindungen eine katalytische Aktivität zeigen, hat die Forschung auf diesem Gebiet einen enormen Schub erfahren.^[6] Heutzutage werden tertiäre Phosphane bei einer Vielzahl von katalytischen Prozessen als Liganden eingesetzt und sind zum Beispiel aus der organometallischen Synthese nicht mehr wegzudenken.^[5] So werden sie beispielsweise bei Palladium-katalysierten Heck-Reaktionen,^[7] aber auch bei Negishi-^[8], Suzuki-^[9], Stille-^[10] oder Sonogashira-Kupplungen^[11] als Liganden für die Übergangsmetalle verwendet. Nicht zuletzt wegen dem hohen Bedarf an Katalysatoren in der Industrie, haben Phosphane deshalb einen enormen Stellenwert in der Forschung. Schließlich setzen eine Vielzahl von Prozessen in der chemischen Industrie heutzutage den Einsatz von Katalysatoren voraus.

Die dominierende Stellung von Phosphanen als Liganden für Übergangsmetalle in katalytischen Prozessen beruht vor allem auf ihren sehr vielfältigen Eigenschaften, sowohl elektronisch als auch sterisch. Die Substituenten am Phosphoratom lassen sich gezielt variieren um den unterschiedlichen sterischen Anforderungen gerecht zu werden, wodurch sich folglich die Sterik um das Metallatom steuern lässt.^[12,13] Die elektronische Vielseitigkeit spiegelt sich beispielsweise in der Existenz kinetisch stabiler Komplexe mit formalen Oxidationsstufen des Metalls zwischen $-I$ und $+IV$ wieder.^[12] Besonders die niedrigen Oxidationsstufen spielen in katalytischen Prozessen oft eine wichtige

Rolle, da in den Katalysezyklen die Metalle häufig diese Oxidationsstufen durchlaufen bzw. in diesen vorliegen und von den Phosphanliganden, welche als weiche Lewis-Basen agieren, stabilisiert werden sollen. Zudem ist bekannt dass die aktivsten Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen als Zentren enthalten.^[14] Einige Arbeiten in der Vergangenheit haben gezeigt, dass die katalytische Aktivität der Komplexe am höchsten ist, wenn ein elektronenreicher Metallkomplex vorliegt, was durch den Einsatz von möglichst basischen Phosphanen erreicht werden kann.^[15] So zeigt die in Schema 1 dargestellte Heckreaktion von Chlorbenzol mit Methylacrylat beispielsweise erhebliche Unterschiede in der Ausbeute, abhängig vom eingesetzten Phosphan. Nur mit $P(tBu)_3$ als Ligand für den Palladiumkomplex kann eine Reaktion beobachtet werden, mit weniger basischen Phosphanen wie Triphenylphosphan findet die Reaktion nicht statt.^[16] Zudem bestätigen weitere Arbeiten, dass Metallkomplexe mit stark elektronenschiebenden Phosphanen Reaktionen eingehen, die mit weniger basischen Phosphanen nicht möglich wären.^[17,18]



Schema 1: Pd-katalysierte Heckreaktion von Chlorbenzol mit Methylacrylat.^[16]

Tabelle 1: Abhängigkeit der Ausbeute vom eingesetzten Phosphanliganden.

Phosphan	Ausbeute
$P(tBu)_3$	56 %
PPh_3	< 2 %
$P(nBu)_3$	< 2 %
Kein Phosphan	< 2 %

Für eine Erhöhung der Effizienz vieler Katalysereaktionen ist es demzufolge notwendig neue Phosphane zu entwickeln und vor allem ihre Basizität zu erhöhen. Eine Möglichkeit die intrinsische Basizität am Phosphorzentrum zu steigern ist die Einführung von elektronenschiebenden Substituenten, welche direkt an das Phosphoratom gebunden sind. Deutlich basischer als die Triaryl- und Trialkylphosphane sind beispielsweise die Triaminophosphane **A** oder das *N*-pyrrolidinyphosphan **B** (Abbildung 1).^[19]

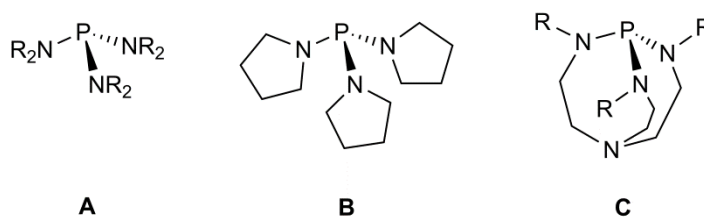


Abbildung 1: Strukturformeln verschiedener elektronenreicher Phosphane.

Noch elektronenreicher als diese sind die Phosphatrane **C**, welche von VERKADE et al. entwickelt und eingehend beschrieben wurden.^[20] In diesen Verbindungen wird weitere Elektronendichte von dem zusätzlichen, nicht direkt an das Phosphoratom gebundenen Stickstoffatom durch intramolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen an das Phosphorzentrum doniert.^[21] Eine weitere Steigerung der intrinsischen Basizität am Phosphoratom könnte durch den Austausch der Aminogruppen durch Substituenten mit anionischen Zentren, welche direkt an das Phosphoratom gebunden sind, erreicht werden. Passende Substituenten, die solche anionische Zentren besitzen sind die Phosphoniumylidyl- oder die Iminophosphoranylgruppe (Abbildung 2).

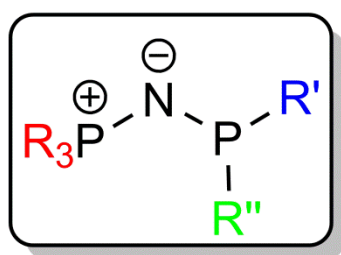


Abbildung 2: Elektronenschiebende Gruppen; links: Phosphoniumylidylgruppe; rechts: Iminophosphoranylgruppe.

In zahlreichen theoretischen, kristallographischen und spektroskopischen Studien über die Elektronenverteilung in der Iminophosphoranylgruppe konnte gezeigt werden, dass ein sehr elektronenreiches Stickstoffatom vorliegt, welches leicht Elektronendichte donieren sollte.^[22,23,24,25] Des Weiteren haben theoretische Berechnungen von KOPPEL et al. bestätigt, dass die Iminophosphoranylgruppe zu einer erhöhten Elektronendichte am Phosphoratom führt, indem sie gezeigt haben, dass bereits die Einführung eines einzigen Iminophosphoranyl-Substituenten die intrinsische Basizität des Phosphans erheblich steigert.^[26] Ersetzt man beispielsweise eine Aminogruppe im Triaminophosphan $P(NH_2)_3$ durch eine Iminophosphoranylgruppe $-NP(NH_2)_3$, so besitzt das resultierende Phosphan eine intrinsische Basizität vergleichbar mit denen von VERKADE's Phosphatranen.^[26]

1.1 Allgemeine Aufgabenstellung

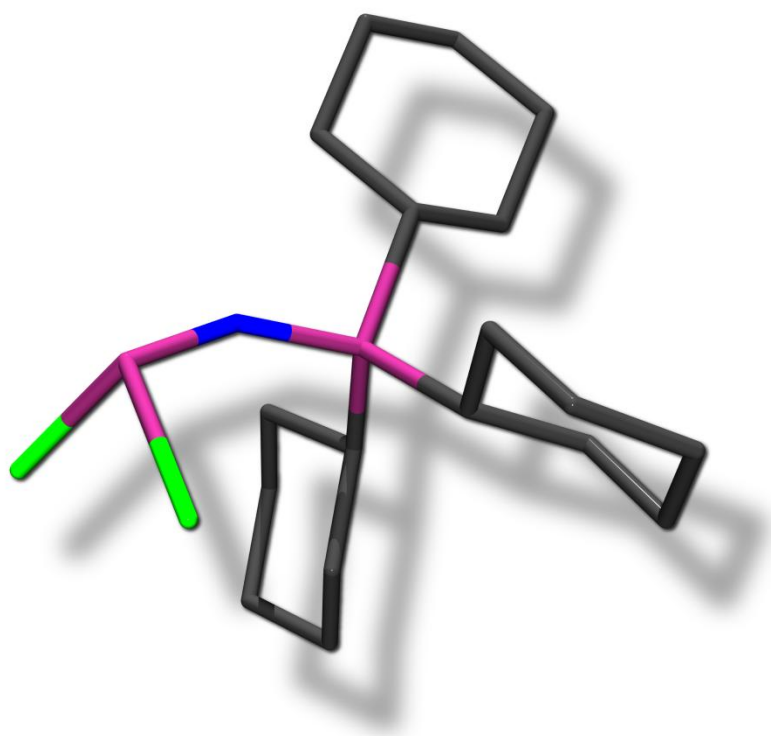
Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Synthese und Charakterisierung neuer Iminophosphoranyl-substituierter Phosphane des Typs $R_3PNP(R')(R'')$. Dabei soll unter anderem der Einfluss der Iminophosphoranylgruppe auf die Eigenschaften und Reaktivität der Phosphane untersucht werden. Hierfür sollen sowohl die Reste am Phosphonium-Phosphoratom als auch die Substituenten am Phosphan-Phosphoratom in einem möglichst breiten Rahmen variiert werden um unterschiedlichen sterischen und elektronischen Ansprüchen gerecht zu werden. Gerade bei den Resten des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms soll der Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf die Eigenschaften der Phosphane untersucht werden.



Des Weiteren soll das Reaktionsverhalten der Iminophosphoranylphosphane untersucht werden. Wie verhalten sich beispielsweise die Phosphane gegenüber Oxidationsmitteln oder Elektrophilen? An welchen Positionen im Molekül findet eine Reaktion statt und welche Produkte können auf diesem Weg erhalten werden.

Zuletzt soll das Komplexverhalten der Phosphane überprüft werden. Gehen sie mit Übergangsmetallen eine Reaktion ein und welche Komplexe können dabei erhalten werden. Vor allem der letzte Punkt soll Aufschluss darüber geben ob die Phosphane beispielsweise als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden können.

2 Iminophosphoranyldihalogenphosphane



2.1 Allgemeines

Dihalogenphosphane stellen aus vielerlei Hinsicht eine interessante und wichtige Verbindungsklasse dar. Sie dienen beispielsweise häufig als Ausgangsverbindungen für die Synthese einer Vielzahl von Organophosphorverbindungen, zum Beispiel für die Darstellung chiraler, tertiärer Phosphane.^[27] Solche Phosphane finden eine breite Anwendung in organometallischen Kreuzkupplungen, in welchen sie als Liganden für die eingesetzten Übergangsmetallkomplexe fungieren.^[7] Meist erfolgt die Darstellung der tertiären Phosphane ausgehend von Dichlorphosphanen, welche leicht aus Phosphortrichlorid zugänglich sind.

Die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten von Dihalogenphosphanen sind abhängig von den Substituenten am Phosphoratom. Sowohl der sterische Anspruch als auch der elektronische Einfluss dieser Reste haben entscheidende Auswirkungen auf die Eigenschaften und die Reaktivität der Dihalogenphosphane. Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben, sind elektronenschiebende Substituenten in der Lage, Elektronendichte an das direkt gebundene Phosphoratom zu donieren, was zu einer Erhöhung der intrinsischen Basizität am Phosphorzentrum führt. Diese erhöhte Elektronendichte am Phosphoratom, hervorgerufen durch elektronenschiebende Substituenten, zeigt sich bei Dichlorphosphanen unter anderem an der Bindungssituation zwischen dem Phosphoratom und den Chloratomen. Bei Aminodichlorphosphanen R_2NPCl_2 beispielsweise beobachtet man längere P–Cl-Bindungen im Vergleich zu denen in Phosphortrichlorid oder Alkyl- und Aryldichlorphosphanen. Bei den Phosphoniumylidyldichlorphosphanen $R_3PC(R')PCl_2$, welche von SCHMIDPETER et al. ausführlich charakterisiert worden sind,^[28] sind die P–Cl-Bindungen noch länger. Diese weitere Verlängerung der P–Cl Abstände ist die Folge der noch stärkeren elektronenschiebenden Eigenschaft der Ylidygruppe verglichen zu der von Aminogruppen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese neuer Iminophosphoranyldihalogenphosphane und deren Charakterisierung. Hierbei soll vor allem der Einfluss des Iminophosphoranylsubstituenten auf die Eigenschaften und das Reaktionsverhalten der Dihalogenphosphane, sowie die Auswirkungen auf die Phosphor-Halogen-Bindungen untersucht werden.

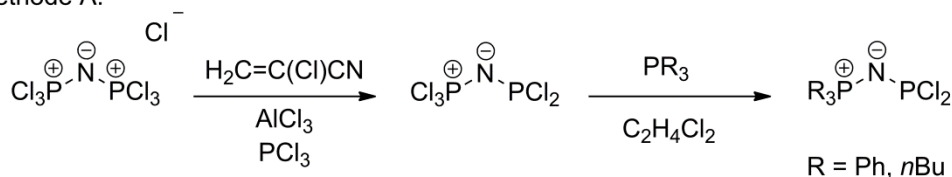
2.2 Iminophosphoranyldichlorphosphane

2.2.1 Allgemeines

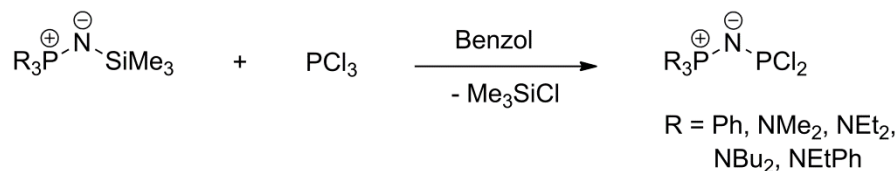
Im Gegensatz zu den Phosphoniumylidylchlorphosphanen, welche von SCHMIDPETER et al. eingehend charakterisiert worden sind,^[28] sind nur einige Iminophosphoranyldichlorphosphane in der Literatur beschrieben und nur sehr wenige ausführlich charakterisiert. Die ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2$ und $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$, wurden von FLUCK und HÖSLE im Jahre 1979 ausgehend von Bis(trichlorphosphan)-iminiumchlorid $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3][\text{Cl}]$ dargestellt (Schema 2, Methode A).^[29] Die Verbindungen konnten isoliert und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Fünf Jahre später veröffentlichten KIRSANOV et al. die Synthese von vier weiteren Iminophosphoranyldichlorphosphanen.^[30] Die Darstellung erfolgte allerdings über einen anderen Reaktionsweg. Die Dichlorphosphane wurden durch eine Kondensationsreaktion von *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoran $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{NBu}_2, \text{NEtPh}$) mit Phosphortrichlorid hergestellt und konnten als Reinsubstanz isoliert werden (Schema 2, Methode B). Eine Charakterisierung erfolgte erneut ausschließlich über ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Über diesen einfacheren Reaktionsweg konnte anschließend auch das bereits bekannte Phosphan $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ und vor kurzem ein neues Dichlorphosphan mit drei Pyrrolidingruppen am Phosphoratom ($\text{Pyr}_3\text{PNPCl}_2$) hergestellt und isoliert werden.^[31,32] Im Jahre 1991 wurde eine dritte Möglichkeit zur Synthese von Iminophosphoranyldichlorphosphanen durch RIESEL et al. beschrieben.^[33] $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ konnte durch die Reaktion von Azidodichlorphosphan Cl_2PN_3 mit Triphenylphosphan dargestellt werden (Schema 2, Methode C). Auf diese Weise konnten auch die Dichlorphosphane R_3PNPCl_2 ($\text{R} = \text{Cy}, n\text{Bu}; \text{R}_3 = \text{Et}_2\text{Ph}, \text{EtPh}_2$) hergestellt werden, eine Isolierung der Substanzen in reiner Form erfolgte allerdings nicht. Zur Charakterisierung konnten deshalb nur die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum angegeben werden. In den letzten Jahren wurde schließlich eine vierte Möglichkeit zur Synthese von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ von TAILLEFER et al. veröffentlicht (Schema 2, Methode D).^[34]

Bis heute konnten sechs Iminophosphoranyldichlorphosphane als Reinsubstanz isoliert werden. Die Verbindungen wurden mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse und im Falle von $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ und $\text{Pyr}_3\text{PNPCl}_2$ auch mittels ^1H -NMR Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Eine ausführliche, systematische Charakterisierung und vor allem der Einfluss der Iminophosphoranylgruppe auf die Eigenschaften, die Reaktivität und die Bindungsverhältnisse zwischen dem Phosphoratom und den beiden Chloratomen konnte bisher nur an sehr wenigen Beispielen durchgeführt werden. Das Iminophosphoranyldichlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ ist bisher der einzige Vertreter dieser Verbindungsklasse, welcher mit einer Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[35]

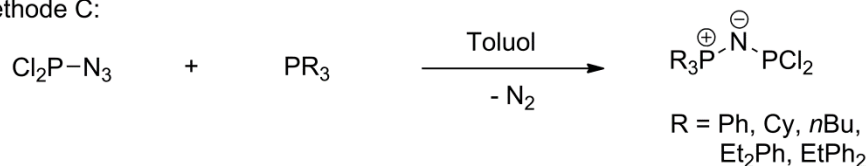
Methode A:



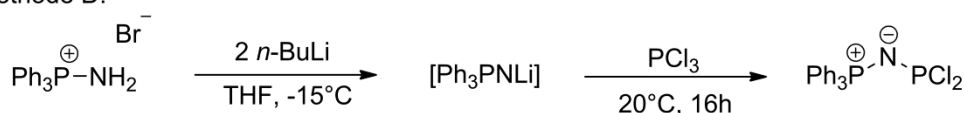
Methode B:



Methode C:



Methode D:

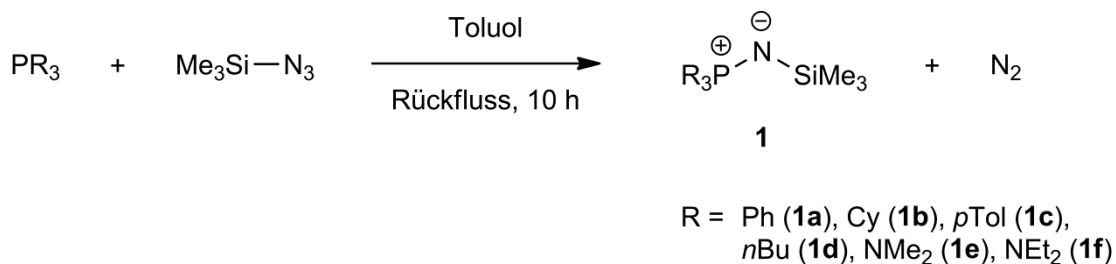


Schema 2: Literaturbeschriebene Synthesen von Iminophosphoranyldichlorphosphanen.

2.2.2 Synthese

2.2.2.1 *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane

Die Synthese der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Iminophosphoranyldichlorphosphane erfolgt ausgehend von den *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoranen. Diese sind in guten Ausbeuten durch die Reaktion des entsprechenden Phosphans mit Trimethylsilylazid erhältlich.^[36,37] Es handelt sich hierbei um eine nukleophile Addition des Phosphans an das Azid mit anschließender Stickstoffabspaltung nach dem Mechanismus von STAUDINGER.^[38]


 Schema 3: Synthese der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane.

Die Phosphorane sind hydrolyseempfindliche, farblose Substanzen. Ihre Synthese und die Lagerung erfolgt daher ausnahmslos unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Spuren von HCl können unter anderem zu einer Protonierung der Phosphorane am Stickstoffatom führen, wobei das Hydrochlorid entsteht.

Von dem Hydrochlorid $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PN}(\text{H})(\text{SiMe}_3)][\text{Cl}]$ (**2**) konnten farblose Einkristalle gewonnen und die Molekülstruktur durch Röntgenbeugungsexperimente ermittelt werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fdd2$ mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 3 dargestellt. Das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben, die Winkel an diesem Phosphoratom liegen zwischen $105.7(1)^\circ$ und $114.6(1)^\circ$. Vergleicht man die Abstände zwischen dem Phosphor- und dem Stickstoffatom sowie dem Stickstoff- und dem Siliziumatom mit den Bindungslängen im unprotonierten Phosphoran $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNSiMe}_3$ (**1e**), dessen Struktur von SCHMIDBAUR et al.^[39] veröffentlicht wurde, so erkennt man, dass die Abstände in der protonierten Verbindung erwartungsgemäß deutlich länger sind. Der Abstand zwischen P1 und N1 in **2** beträgt $1.607(2) \text{ \AA}$, zwischen N1 und Si1 $1.750(2) \text{ \AA}$. Somit sind die Bindungen in **2** etwa 9 pm länger als die entsprechenden Bindungen in **1e**. Das Proton am Stickstoffatom hat auch einen Einfluss auf den P–N–Si-Bindungswinkel. In **1e** beträgt dieser $160.0(2)^\circ$, in **2** lediglich $131.1(1)^\circ$.

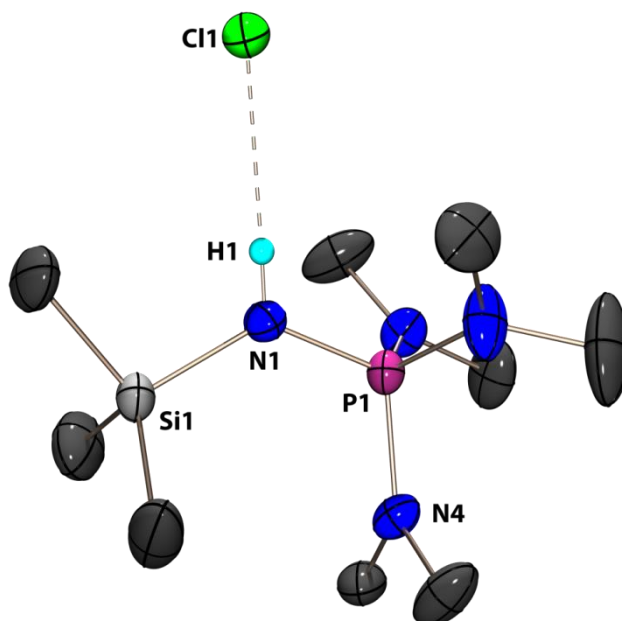


Abbildung 3: Molekülstruktur von **2** im Kristall: Asymmetrische Einheit; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zwischen der NH-Gruppe und dem Cl-Anion bilden sich intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus. Der N–H-Abstand beträgt $0.78(2) \text{ \AA}$ und ist etwas kürzer als der in einer vergleichbaren Molekülstruktur in der Literatur ($0.851(1) \text{ \AA}$).^[40] Auch der Abstand zwischen dem H-Atom und dem Cl-Anion ist mit $2.39(2) \text{ \AA}$ etwas kürzer als in der Literatur beschrieben ($2.467(1) \text{ \AA}$). Der N–H–Cl-Bindungswinkel beträgt $175(2)^\circ$,

die Wasserstoffbrückenbindung ist demnach annähernd linear. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 und Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Ausgewählte Strukturparameter von **2**.

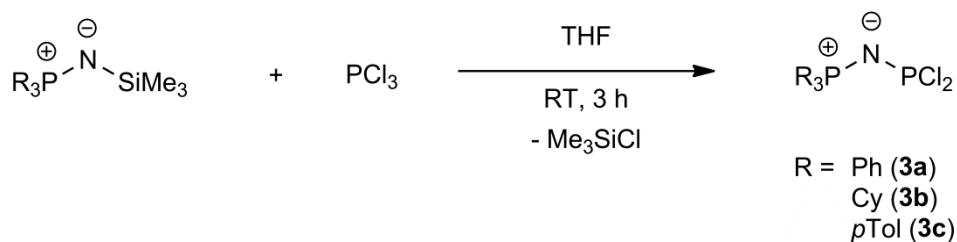
Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P1–N1	1.607(2)	P1–N1–Si1	131.1(1)
P1–N4	1.621(2)	N1–P1–N4	114.6(1)
P1–N2	1.623(2)	N1–P1–N2	109.4(1)
P1–N2	1.629(2)	N1–P1–N3	107.1(1)
Si1–N1	1.750(2)	N2–P1–N4	105.7(1)
Si1–C7	1.845(2)	N2–P1–N3	114.2(1)
N1–H1	0.78(2)	N3–P1–N4	106.1(1)

Tabelle 3: Wasserstoffbrückenbindung in **2**.

Wasserstoffbrückenbindung: Abstände [Å] und Winkel [°]				
N1–H1...Cl1	d (N–H)	d (H...Cl)	d (N...Cl)	< (N–H...Cl)
	0.78(2)	2.39(2)	3.166(1)	175(2)

2.2.2.2 Iminophosphoranyldichlorphosphane

Die Synthese der Iminophosphoranyldichlorphosphane erfolgt schließlich aus den *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoranen durch die Reaktion mit einer äquimolaren Menge Phosphortrichlorid in THF als Lösemittel unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid nach dem von KIRSANOV et al. beschriebenen Syntheseverfahren.^[30] Die Iminophosphoranyldichlorphosphane Ph₃PNPCL₂ (**3a**), Cy₃PNPCL₂ (**3b**) und *p*Tol₃PNPCL₂ (**3c**) können als farblose Feststoffe in reiner Form mit Ausbeuten von 87 % (**3a**), 76 % (**3b**) und 57 % (**3c**) isoliert werden.



Schema 4: Synthese der Iminophosphoranyldichlorphosphane.

2.2.3 NMR-Spektroskopie

Die Iminophosphoranyldichlorphosphane **3a**, **3b** und **3c** zeigen im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale eines AX-Spinsystems mit je einem Dublett für die beiden Phosphoratome. Die chemischen Verschiebungen liegen dabei in dem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich.^[41] Das Signal bei tiefem Feld, welches vom $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom der PCl_2 -Einheit hervorgerufen wird, liegt in einem Bereich zwischen 159.1 und 167.6 ppm (Tabelle 4). Das Dublett des $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratoms erscheint bei hohem Feld in einem Bereich zwischen 15.2 und 39.8 ppm. Die beobachteten chemischen Verschiebungen von **3a** und **3b** im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Werten (15.9 / 166.2 ppm (**3a**) und 42.0 / 158.0 ppm (**3b**)).^[29,33] Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten in den Dichlorphosphanen **3a** und **3c** sind mit Werten von 76.3 Hz und 77.3 Hz nahezu identisch. Die entsprechende Kopplungskonstante in **3b** ist mit 118.0 Hz hingegen deutlich größer. Dieser Unterschied kann durch die verschiedenen Substituenten am $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom, Arylgruppen bei **3a** und **3c** und Alkylgruppen bei **3b**, erklärt werden und ist zudem auf die unterschiedlichen P–N–P-Winkel in den Dichlorphosphanen zurückzuführen, welche in den Kristallstrukturen beobachtet werden können (Kapitel 2.2.4). Untersuchungen in der Vergangenheit haben gezeigt, dass Änderungen des P–N–P-Winkels Auswirkungen auf die geminale $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante haben können.^[42] Die Werte der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten in **3a** und **3b** stehen in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Werten von 75 Hz und 115.0 Hz.^[29,33] Im Vergleich mit den ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der Ylidyldichlorphosphanen $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{H})\text{PCl}_2$ (18.8 / 187.5 ppm; $^2J_{\text{PP}} = 158.7$ Hz) und $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{PCl}_2$ (23.5 / 191.1 ppm; $^2J_{\text{PP}} = 215.9$ Hz), ist eine Hochfeldverschiebung des Signals des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms und vor allem die erheblich kleineren $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten in den Iminophosphoranyldichlorphosphanen auffällig. Ein möglicher Grund für diese Unterschiede können zum einen die unterschiedlichen Atome zwischen den Phosphoratomen, Kohlenstoff im Falle der Ylidyldichlorphosphane und Stickstoff bei den Iminophosphoranyldichlorphosphanen, und deren unterschiedliche Elektronegativitäten sowie deren jeweiligen Substituenten sein. Zum anderen kann die Ursache in den unterschiedlichen Konformationen der Iminophosphoranyl- und Ylidyldichlorphosphane (Abbildung 4) liegen. Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass die geminalen Kopplungen $^2J_{\text{PH}}$ ^[43,44,45,46] und $^2J_{\text{PC}}$ ^[47,48] in Alkylphosphanen sehr unterschiedliche Werte für die verschiedenen Rotamere annehmen können.^[28,49,50] Gleiches gilt für die geminale Kopplung zwischen den Phosphoratomen.^[28] Die Kopplungskonstante ist größer wenn das freie Elektronenpaar des PCl_2 -Phosphoratoms synperiplanar zum Phosphonium-Phosphoratom steht. Im Falle der Ylidyldichlorphosphane haben Molekülstrukturen die synperiplanare Orientierung des freien Elektronenpaares bestätigt.^[28] In dem bisher einzigen strukturell untersuchten Iminophosphoranyldichlorphosphan **3a** kann hingegen eine antiperiplanare Ausrichtung des freien Elektronenpaares gegenüber dem Phosphonium-Phosphoratom beobachtet werden.^[35] Aufgrund der beobachteten Kopplungskonstanten in **3b** und **3c** kann daher auch bei diesen Verbindungen von einer antiperiplanaren Orientierung des freien Elektronenpaares ausgegangen werden.

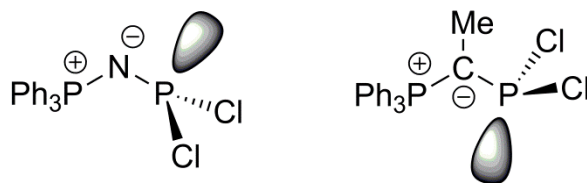


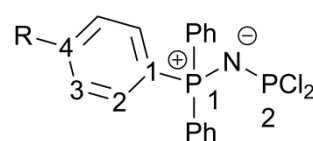
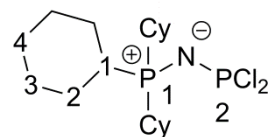
Abbildung 4: Konformation in Iminophosphoranyl- (links) und Ylidyldichlorophosphanen (rechts).

Die ^{13}C -NMR-Daten der Dichlorphosphane **3a**, **3b** und **3c** sind ebenfalls in Tabelle 4 zusammengefasst. Vor allem beim Vergleich der Kopplungen zwischen Phosphor und Kohlenstoff fallen deutliche Unterschiede auf. Bei den Dichlorphosphanen mit Arylsubstituenten, **3a** und **3c**, beträgt die direkte $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante 104.8 Hz bzw. 107.6 Hz. Die Kopplung über zwei Bindungen hat einen Wert von 11.3 bzw. 11.5 Hz. Bei der alkylsubstituierten Verbindung **3b** sind die entsprechenden Kopplungskonstanten hingegen deutlich kleiner ($^1J_{\text{PC}} = 58.1 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PC}} = 2.9 \text{ Hz}$). Diese Unterschiede können durch die verschiedenen Hybridisierungen der Kohlenstoffatome erklärt werden. Im Falle von **3a** und **3c** sind die C-Atome sp^2 -hybridisiert, in **3b** dagegen liegt eine sp^3 -Hybridisierung bei den Kohlenstoffatomen vor. Eine Erhöhung des s-Charakters ist generell mit einer Erhöhung der Kopplungskonstante verbunden.^[51] Des Weiteren ist auch bekannt, dass eine Zunahme des sterischen Anspruchs der Substituenten am Phosphoratom eine geringere $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante zur Folge hat.^[52]

 Tabelle 4: ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Iminophosphoranyldichlorphosphane **3a**, **3b** und **3c**; aufgenommen in C_6D_6 ; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz. Nummerierungsschema rechts.

		3a	3b	3c
$\delta^{31}\text{P}$	P1	15.4	39.8	15.8
	P2	167.5	159.1	166.5
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	76.3	118.0	77.2
$\delta^{13}\text{C}$	C1	128.4	34.3	125.6
	C2	132.9	26.4	133.1
	C3	128.6	26.7	129.5
	C4	132.5	25.7	143.2
	C5	—	—	21.1
$^1J_{\text{PC}}$	P1C1	104.8	58.1	107.6
$^2J_{\text{PC}}$	P1C2	11.3	2.9	11.5
$^3J_{\text{PC}}$	P1C3	12.9	12.6	13.3
	P2C1	6.4	6.6	6.6
$^4J_{\text{PC}}$	P1C4	3.0	1.6	2.9
	P2C2	0.5	(a)	(a)

(a) nicht aufgelöst


 R = H (**3a**), Me (**3c**)

3b

2.2.4 Molekül- und Kristallstrukturen

Das bisher einzige strukturell charakterisierte Iminophosphoranyldichlorphosphan stellt die Verbindung **3a** dar.^[35] Im Rahmen dieser Arbeit konnten auch Einkristalle der Dichlorphosphane **3b** und **3c** erhalten werden und die Molekül- und Kristallstrukturen mittels Röntgenbeugung ermittelt werden.

2.2.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldichlorphosphan (**3b**)

Einkristalle von C_3PNPCl_2 (**3b**) konnten nach Umkristallisation des farblosen Feststoffs aus Dichlormethan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 5 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 5 aufgeführt. Das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um dieses Atom liegen zwischen $106.5(1)^\circ$ und $113.4(1)^\circ$. Das Phosphoratom P2 hingegen ist pyramidal koordiniert, der Winkelbereich erstreckt sich von $95.1(3)^\circ$ – $106.5(1)^\circ$. Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von $151.1(1)^\circ$ und ist somit etwa 10° größer als der entsprechende Winkel in **3a** ($141.4(1)^\circ$).^[35] Diese Diskrepanz ist durch die unterschiedlichen Substituenten am $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom zu erklären, Arylgruppen bei **3a**, Alkylgruppen mit einem erhöhten sterischen Anspruch im Fall von **3b**. Der Unterschied in den P–N–P-Bindungswinkeln steht im Einklang mit den in Kapitel 2.2.3 beschriebenen unterschiedlichen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten in **3a** und **3b**.

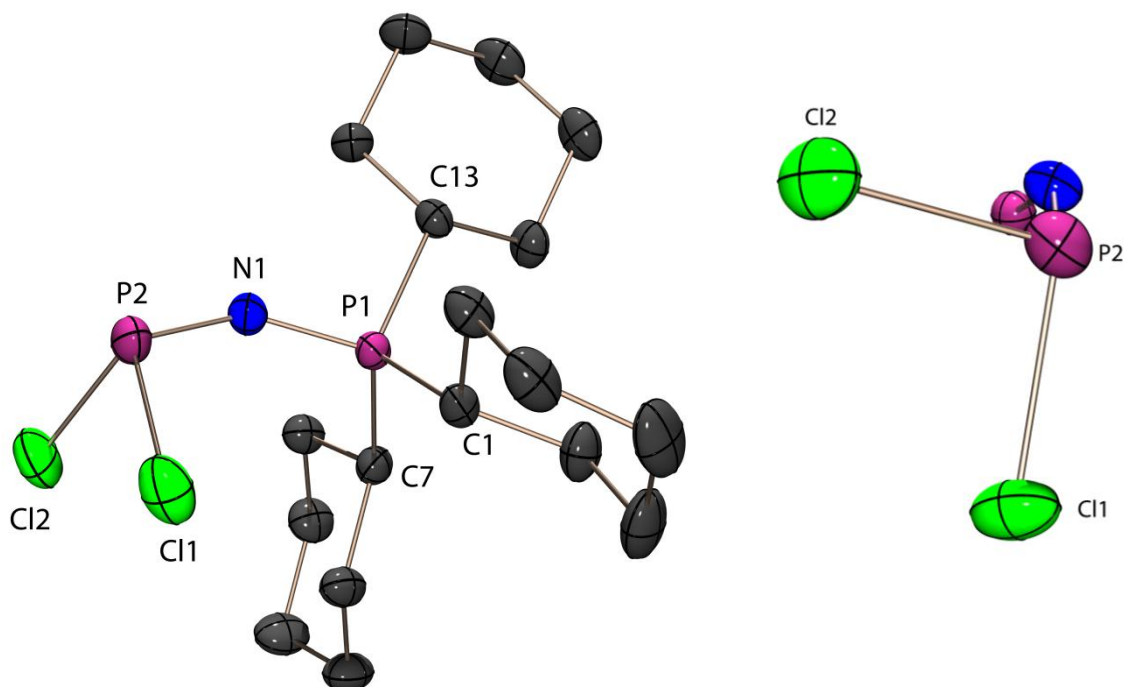


Abbildung 5: Molekülstruktur von **3b** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; links: Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; rechts: Lage der Chloratome; Organische Reste nicht abgebildet.

Die Abstände zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom betragen 1.597(2) Å (P1–N1) und 1.558(2) Å (P2–N1) und liegen somit in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich zwischen einer P–N-Einfachbindung und einer P=N-Doppelbindung.^[53] Die P–C-Abstände entsprechen jeweils einer P–C-Einfachbindung und auch die C–C-Bindungslängen in den Cyclohexylresten liegen im erwarteten Bereich. Die P–Cl-Abstände in **3b** sind mit 2.176(1) Å (P2–Cl1) und 2.171(1) Å (P2–Cl2) in etwa gleich. Verglichen mit anderen, literaturbekannten Dichlorphosphanen (Verbindungen **A–D**, Abbildung 6) sind die P–Cl-Bindungen in **3b** jedoch deutlich verlängert. In den alkylsubstituierten Dichlorphosphanen **A** und **B** haben die P–Cl-Bindungen Längen zwischen 2.056(1) Å und 2.071(1) Å,^[54,55] in den Aminodichlorphosphanen **C** und **D** zwischen 2.083 Å und 2.092(1) Å.^[56,57]

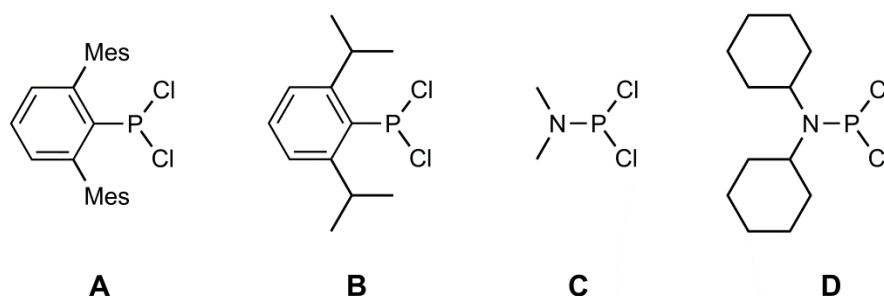


Abbildung 6: Literaturbekannte PCl_2 -Verbindungen zum Vergleich der P–Cl-Bindungslängen. **A**: 2.056(1) Å und 2.067(1) Å; **B**: 2.068(1) Å und 2.071(1) Å; **C**: 2.083 Å; **D**: 2.091(1) Å und 2.092(1) Å.

Verantwortlich für die langen P–Cl-Bindungen in **3b** sind, die elektronenschiebenden Eigenschaften des Iminophosphoranylsubstituenten, im Speziellen die Fähigkeit dieser Gruppe zur negativen Hyperkonjugation. Dabei wird Elektronendichte aus einem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Cy_3PN -Gruppe in das σ^* -Orbital der P–Cl-Bindung doniert.^[58] Die P–Cl-Bindung ist somit destabilisiert und folglich verlängert. Diese Art der elektronischen Wechselwirkung tritt auch bei Aminodichlorphosphanen auf, weshalb auch hier im Vergleich zu Aryldichlorphosphanen verlängerte P–Cl-Bindungen zu beobachten sind. Die nochmal deutlich längeren P–Cl-Abstände in **3b** bestätigen die noch stärker elektronenschiebenden Eigenschaften des Iminophosphoranylsubstituenten bzw. der höhere Beitrag dieser Gruppe zur negativen Hyperkonjugation im Vergleich zu Aminogruppen. Bei den Ylidyldichlorphosphanen tritt die negative Hyperkonjugation ebenfalls auf, auch hier können sehr lange P–Cl-Bindungen beobachtet werden. Allerdings sind die beiden P–Cl-Bindungen in diesen Verbindungen nicht gleich lang. In $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{PCl}_2$ beispielsweise ist eine P–Cl-Bindung etwa 9 pm länger als die andere (2.099(1) Å / 2.188(1) Å).^[28] Dieser Unterschied kann durch die noch stärker elektronenschiebenden Eigenschaften der Ylidygruppe und einer daraus resultierenden einsetzenden Dissoziation einer P–Cl-Bindung in den Ylidyldichlorphosphanen erklärt werden.^[28]

Ein weiterer Unterschied zwischen den Ylidyldichlorphosphanen und dem Iminophosphoranyldichlorphosphan **3b** ist die Orientierung der PCl_2 -Gruppe und daraus resultierend die Lage der Chloratome (Abbildung 5). Das Cl1-Atom in **3b** liegt annähernd in

der Ebene, welche von P1–N1–P2 aufgespannt wird (Torsionswinkel P1–N1–P2–Cl1 = 16.6(2)°). Das andere Chloratom Cl2 steht in etwa senkrecht auf diese Ebene (Torsionswinkel P1–N1–P2–Cl2 = –83.8(2)°). Diese Anordnung kann auch beim Iminophosphoranyldichlorphosphan **3a** beobachtet werden.^[35] Bei den Ylidyldichlorphosphanen dagegen liegen beide Chloratome außerhalb der Ebene, welche von P–C–P gebildet wird (Torsionswinkel in Ph₃PC(Me)PCl₂: P–C–P–Cl1 = 113.5°; P–C–P–Cl2 = 150.8°).^[28] Aus der unterschiedlichen Orientierung der PCl₂-Gruppe ergibt sich folglich auch eine unterschiedliche Lage des freien Elektronenpaares des σ³λ³-Phosphoratoms. In **3a** steht das Elektronenpaar antiperiplanar zum Phosphonium-Phosphoratom, in den Ylidyldichlorphosphanen liegt eine synperiplanare Konformation vor (Abbildung 4). Diese unterschiedliche Anordnung steht in Einklang mit den deutlich unterschiedlichen ²J_{PP}-Kopplungskonstanten (Kapitel 2.2.3).

Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse zeigt hierbei eine Stapelung der einzelnen Moleküle in Stränge entlang dieser Achse. Dabei liegen die P–N–P-Ketten entlang der *a*-Achse, die Cyclohexylreste sind jeweils zur Seite ausgerichtet.

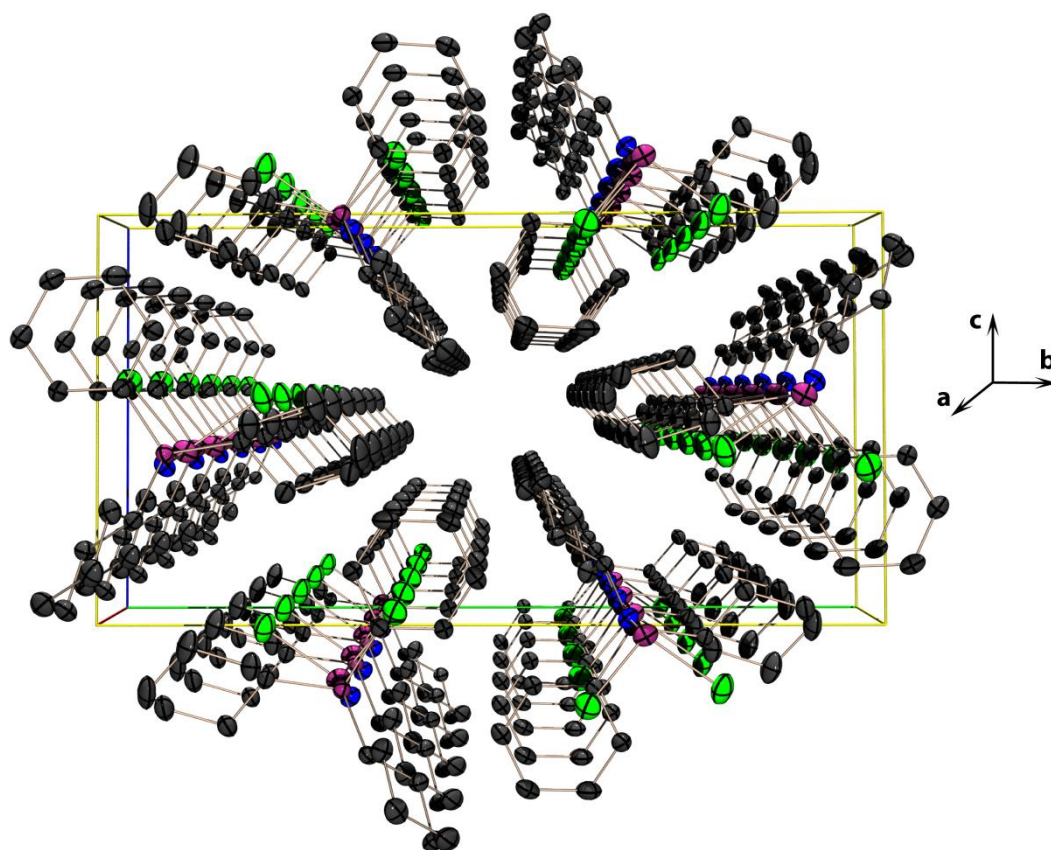


Abbildung 7: Kristallstruktur von **3b**. Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter von **3b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.597(2)	P1–N1–P2	151.1(1)	Cl1–P2–N1–P1	16.6(2)
P2–N1	1.558(2)	Cl1–P2–N1	106.5(1)	Cl2–P2–N1–P1	–83.8(2)
P2–Cl1	2.171(1)	Cl2–P2–N1	106.1(1)	C13–P1–N1–P2	–164.5(2)
P2–Cl2	2.176(1)	Cl1–P2–Cl2	95.1(3)	C1–P1–N1–P2	–44.9(2)
P1–C1	1.820(2)	N1–P1–C1	110.1(1)	C7–P1–N1–P2	74.5(2)
P1–C7	1.814(2)	N1–P1–C7	113.4(1)		
P1–C13	1.821(2)	N1–P1–C13	106.5(1)		
C1–C2	1.536(3)	C1–P1–C13	110.3(1)		
		C7–P1–C13	110.0(1)		
		C7–P1–C1	106.7(1)		

2.2.4.2 Kristallstruktur von Tri-*para*-tolyliminophosphoranyldichlorphosphan (**3c**)

Einkristalle von *p*Tol₃PNPCl₂ (**3c**), die für eine Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung geeignet waren, konnten nach Umkristallisation des farblosen Feststoffs aus Acetonitril erhalten werden. Das Dichlorphosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem kompletten Molekül und ist in Abbildung 8 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.

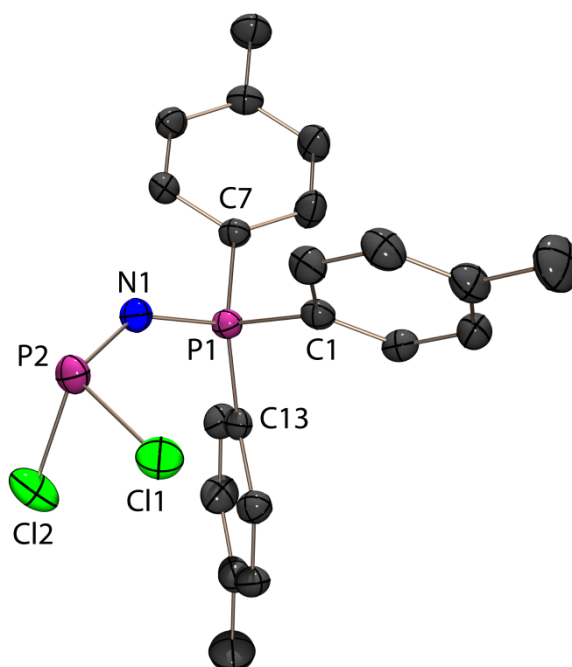


Abbildung 8: Molekülstruktur von **3c** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6: Ausgewählte Strukturparameter von **3c**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.591(2)	P1–N1–P2	139.1(1)	Cl1–P2–N1–P1	33.2(2)
P2–N1	1.585(2)	Cl1–P2–N1	106.1(1)	Cl2–P2–N1–P1	–67.2(2)
P2–Cl1	2.150(1)	Cl2–P2–N1	105.5(1)	C13–P1–N1–P2	52.3(2)
P2–Cl2	2.155(1)	Cl1–P2–Cl2	95.2(1)	C1–P1–N1–P2	–71.9(2)
P1–C1	1.799(2)	N1–P1–C1	111.9(1)	C7–P1–N1–P2	171.1(2)
P1–C7	1.799(2)	N1–P1–C7	107.3(1)		
P1–C13	1.796(2)	N1–P1–C13	113.8(1)		
C1–C2	1.394(3)	C1–P1–C13	109.1(1)		
		C7–P1–C13	107.5(1)		
		C7–P1–C1	106.9(1)		

Das Phosphonium-Phosphoratom P1 ist, wie in **3b**, verzerrt tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel $106.9(1)^\circ$ – $113.8(1)^\circ$). Das Phosphoratom P2 der PCl_2 -Einheit ist erwartungsgemäß pyramidal koordiniert. Die Cl–P–Cl- und N–P–Cl-Bindungswinkel liegen im gleichen Bereich wie bei **3b**. Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von $139.1(1)^\circ$ und entspricht damit annähernd dem entsprechenden Winkel in **3a** ($141.4(1)^\circ$)^[35], ist jedoch um etwa 10° kleiner als der P–N–P-Winkel in **3b**. Dies ist mit den unterschiedlichen Substituenten am $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom zu erklären, Arylgruppen im Fall von **3a** und **3c**, Alkylgruppen und deren erhöhter sterischer Anspruch beim Dichlorphosphan **3b**. Die P–N-Bindungslängen ($1.591(2)$ Å / $1.585(2)$ Å) liegen zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung und stehen im Einklang mit den beiden anderen strukturell untersuchten Iminophosphoranyldichlorphosphanen. Auch die P–Cl-Bindungen sind mit $2.150(1)$ Å und $2.155(1)$ Å erwartungsgemäß lang und liegen im gleichen Bereich wie bei **3a** und **3b**. Ein Unterschied zu **3a** und **3b** ist die Orientierung der PCl_2 -Gruppe, welche in **3c** leicht verdreht ist. Das Chloratom Cl1 liegt dadurch etwas weiter außerhalb der Ebene, welche von den Atomen P1, N1 und P2 aufgespannt wird (Torsionswinkel: P1–N1–P2–Cl1 = $33.2(2)^\circ$; P1–N1–P2–Cl2 = $-67.2(2)^\circ$).

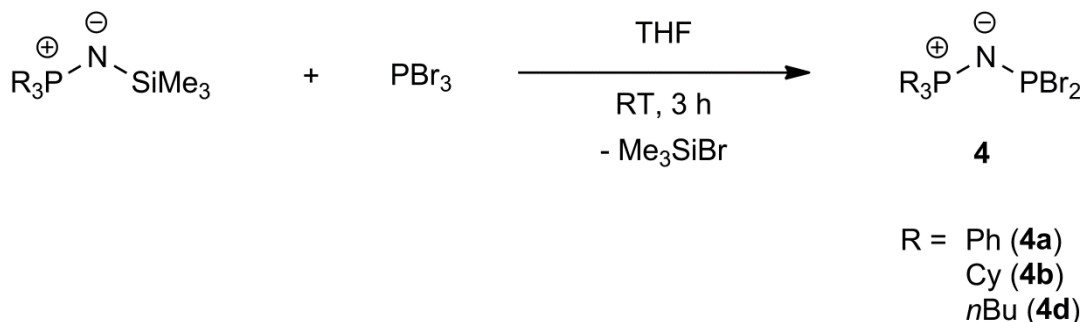
2.3 Iminophosphoranyldibromphosphane

2.3.1 Allgemeines

Im Gegensatz zu den Iminophosphoranyldichlorphosphanen sind Iminophosphoranyldibromphosphane bisher nicht in der Literatur beschrieben. Einige Ylidyldibromphosphane dagegen konnten von SCHMIDPETER et al. synthetisiert und charakterisiert werden.^[28] Zwei Vertreter dieser Verbindungsklasse konnten auch strukturell untersucht werden.

2.3.2 Synthese

Die Synthese der Iminophosphoranyldibromphosphane erfolgt ausgehend von den *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoranen durch die Reaktion mit einer äquimolaren Menge Phosphortribromid nach dem für die Dichlorphosphane beschriebenen Verfahren (Schema 5). Das Dibromphosphan Cy₃PNPBr₂ (**4b**) konnte als Reinsubstanz mit 52 %iger Ausbeute isoliert und eingehend charakterisiert werden. Die Iminophosphoranyldibromphosphane Ph₃PNPBr₂ (**4a**) und *n*Bu₃PNPBr₂ (**4d**) konnten mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie identifiziert werden.



Schema 5: Synthese der Iminophosphoranyldibromphosphane.

Des Weiteren können bei der Umsetzung von **1a** mit PBr₃ in den ³¹P-NMR-Spektren das am Phosphoratom protonierte Dibromphosphan **5** und das Reaktionsprodukt einer Zweifachsubstitution, ebenfalls mit einem am Phosphor gebundenen Proton (**6**), beobachtet werden (Abbildung 9). Die Entstehung dieser Nebenprodukte ist auf Spuren von HBr in PBr₃ zurückzuführen. Das Proton ist in beiden Verbindungen an das Phosphoratom gebunden und nicht an das Imino-Stickstoffatom.

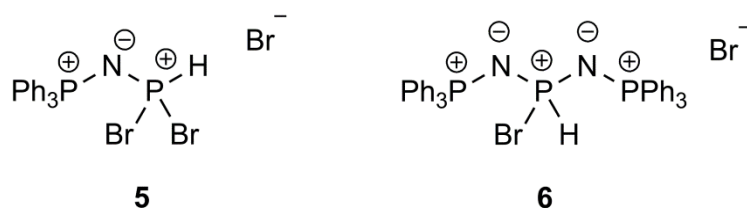


Abbildung 9: Nebenprodukte der Umsetzung von **1a** mit PBr₃.

2.3.3 NMR-Spektroskopie

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der Iminophosphoranyldibromphosphane **4a**, **4b** und **4d** zeigen AX-Spinsysteme mit chemischen Verschiebungen in den für die jeweilige Struktureinheit gängigen Bereichen.^[41] Die ³¹P-NMR-Daten sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Das Signal bei tiefem Feld zwischen 175.7 ppm und 180.4 ppm wird vom σ³λ³-Phosphoratom der PBr₂-Einheit hervorgerufen. Verglichen mit chemischen Verschiebungen der Dichlorphosphane (Kapitel 2.2.3) ist dieses Signal zu tieferem Feld

verschoben. Die $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten in **4a** und **4d** liegen im Bereich von 95 Hz, die Kopplung in **4b** ist mit 129.9 Hz dagegen deutlich größer. Eine Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Substituenten am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom und deren sterische Ansprüche. Im Vergleich mit den Ylidyldibromphosphanen, in denen die $^2J_{PP}$ -Kopplungen um die 200 Hz betragen, sind die $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten in den Iminophosphoranyldibromphosphanen damit deutlich kleiner.^[28] Mögliche Gründe für diesen Unterschied sind, wie bei den Dichlorphosphanen, die verschiedenen Atome zwischen den Phosphoratomen, Kohlenstoff im Fall der Ylidyldibromphosphane und Stickstoff bei den Iminophosphoranyldibromphosphanen und deren unterschiedliche Elektronegativitäten und Substituenten sowie eine unterschiedliche Konformation. Während in den Ylidyldibromphosphanen das freie Elektronenpaar des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms synperiplanar zum Phosphonium-Phosphoratom orientiert ist, liegt in den Iminophosphoranyldibromphosphanen eine antiperiplanare Konformation vor.

Tabelle 7: ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphoranyldibromphosphane **4a**, **4b**, **4d** und der Nebenprodukte **5** und **6**; aufgenommen in THF; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		4a	4b	4d			5	6
$\delta^{31}\text{P}$	-PR ₃	18.9 (d)	43.3 (d)	43.4 (d)	$\delta^{31}\text{P}$	-PR ₃	17.7 (d)	16.3 (d)
	-PBr ₂	180.4 (d)	177.4 (d)	175.7 (d)		-P(H)Br	-4.0 (d)	-7.8 (t)
$^2J_{PP}$		95.2	129.9	93.4	$^2J_{PP}$		22.3	11.7
		—	—	—	$^1J_{PH}$		759.4	658.5

Die ^{31}P -NMR-Daten der Nebenprodukte **5** und **6** sind ebenfalls in Tabelle 7 aufgelistet. Die Verbindungen zeigen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren die Signale eines AX- bzw. eines AX₂-Spinsystems, in den ^1H -gekoppelten Spektren ist allerdings eine deutliche Aufspaltung des Signals des Phosphoratoms mit dem direkt gebundenen Proton zu erkennen. Die $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten betragen 658.5 (**6**) bzw. 759.4 Hz (**5**) und liegen somit in einem typischen Bereich für direkte P–H-Kopplungen.^[52] Somit belegen die $^1J_{PH}$ -Kopplungskonstanten zweifelsfrei dass das Proton an das Phosphoratom und nicht an das Stickstoffatom gebunden ist. Im Vergleich der chemischen Verschiebungen von **5** mit denen im unprotonierten Dibromphosphan **4a** zeigen sich beim Phosphonium-Phosphoratom kaum Änderungen. Das Signal des Phosphoratoms der PBr₂-Gruppe ist im Falle der protonierten Verbindungen jedoch deutlich zu höherem Feld verschoben. Auch bei der $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Letztere hat bei **5** einen Wert von 22.3 Hz und ist damit erheblich kleiner als im unprotonierten Dibromphosphan **4a** (95.2 Hz).

2.3.4 Molekül- und Kristallstrukturen

2.3.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldibromphosphan (**4b**)

Das Dibromphosphan **4b** stellt das erste strukturell charakterisierte Iminophosphoranyldibromphosphan dar. Einkristalle dieser Verbindung konnten nach Umkristallisation des farblosen Feststoffs aus Dichlormethan erhalten werden. Das Dibromphosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 10 gezeigt und umfasst ein komplettes Molekül **4b** ohne Einschluss von Lösemittelmolekülen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 aufgeführt.

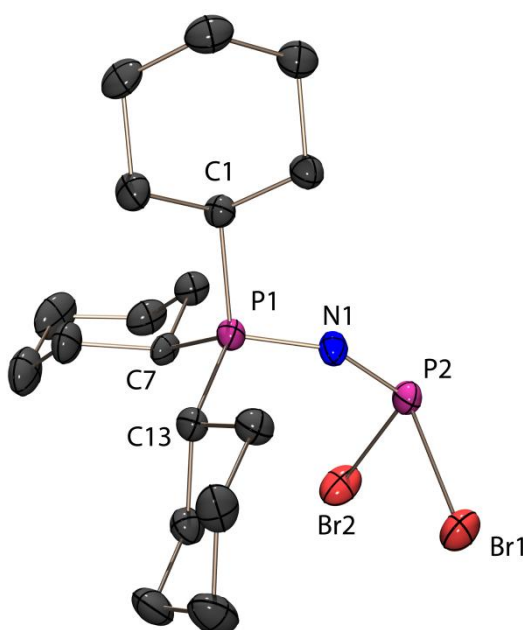


Abbildung 10: Molekülstruktur von **4b** im Kristall; asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom P1 ist verzerrt tetraedrisch umgeben ($106.6(2)^\circ$ - $112.3(2)^\circ$). Das Phosphoratom der PBr_2 -Einheit dagegen ist pyramidal koordiniert. Die Winkelsumme um dieses Atom beträgt 309.6° . Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von $153.7(2)^\circ$ und entspricht damit weitgehend dem entsprechenden Winkel im Dichlorphosphan **3b**, welcher einen Wert von $151.1(1)^\circ$ besitzt. Die Abstände zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom betragen $1.610(3) \text{ \AA}$ (P1–N1) und $1.547(3) \text{ \AA}$ (P2–N1) und liegen damit in dem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich zwischen einer P–N-Einfachbindung und einer P=N-Doppelbindung und stehen zudem im Einklang mit den P–N-Bindungslängen in den Iminophosphoranyldichlorphosphanen. Auffallend sind die mit $2.379(1) \text{ \AA}$ und $2.360(1) \text{ \AA}$ sehr langen Phosphor-Brom-Bindungen. Verglichen mit PBr_3 ($2.220(3) \text{ \AA}$)^[59] sind die P–Br-Bindungen in **4b** etwa 15 pm länger. Dies bestätigt erneut den stark elektronenschiebenden Charakter der

Iminophosphoranylgruppe. Ähnlich lange P–Br-Bindungslängen wie in **4b** können auch in den Strukturen der Ylidyldibromphosphane $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Me})\text{PBr}_2$ (2.489(3) Å / 2.238(3) Å) und $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{SiMe}_3)\text{PBr}_2$ (2.401(2) Å / 2.282(2) Å) beobachtet werden.^[28] In diesen Verbindungen sind die Bindungen jedoch nicht gleich lang, sie unterscheiden sich deutlich voneinander. Dies ist wie bei den Ylidyldichlorphosphanen durch die noch stärker elektronenschiebenden Eigenschaften der Ylidygruppe und der daraus resultierenden bereits einsetzenden Dissoziation einer P–Br-Bindung zu erklären. Die Lage der Bromatome entspricht weitgehend der der Chloratome in den Dichlorphosphanen **3a** und **3b**. Ein Br-Atom befindet sich in etwa in einer Ebene, welche von P–N–P aufgespannt wird, das zweite Bromatom liegt annähernd senkrecht zu dieser Ebene (Torsionswinkel: Br1–P2–N1–P1 = 84.9(4)°; Br2–P2–N1–P1 = –16.4(4)°). Auch die Orientierung des freien Elektronenpaars des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms in **4b** entspricht daraus folgend weitgehend der in den Iminophosphoranyldichlorphosphanen, in denen das Elektronenpaar antiperiplanar zum Phosphonium-Phosphoratom orientiert ist. In den Ylidyldibromphosphanen dagegen liegt eine synperiplanare Konformation vor. Diese unterschiedliche Anordnung steht wiederum in Einklang mit den deutlich unterschiedlichen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten.

Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 11 dargestellt. Bei der Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse zeigt sich eine Stapelung der einzelnen Moleküle entlang dieser Achse, wobei die P–N–P-Ketten entlang der *a*-Achse liegen.

 Tabelle 8: Ausgewählte Strukturparameter von **4b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.610(3)	P1–N1–P2	153.7(2)	Br1–P2–N1–P1	84.9(4)
P2–N1	1.547(3)	Br1–P2–N1	107.4(1)	Br2–P2–N1–P1	–16.4(4)
P2–Br1	2.379(1)	Br2–P2–N1	106.9(1)	C13–P1–N1–P2	–75.7(4)
P2–Br2	2.360(1)	Br1–P2–Br2	95.3(1)	C1–P1–N1–P2	163.1(4)
P1–C1	1.829(4)	N1–P1–C1	106.6(2)	C7–P1–N1–P2	43.5(5)
P1–C7	1.818(3)	N1–P1–C7	109.7(2)		
P1–C13	1.817(3)	N1–P1–C13	112.3(2)		
C1–C2	1.533(5)	C1–P1–C13	110.5(2)		
		C7–P1–C13	107.3(2)		
		C7–P1–C1	110.5(2)		

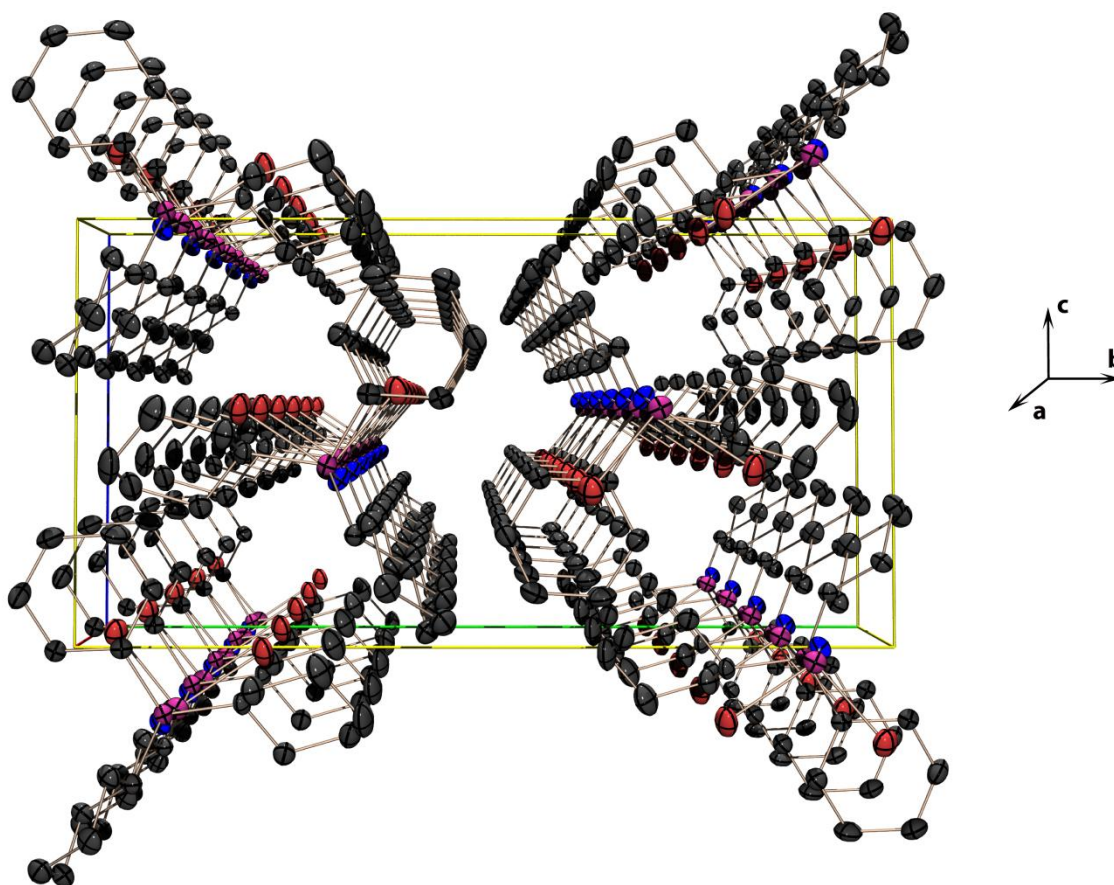
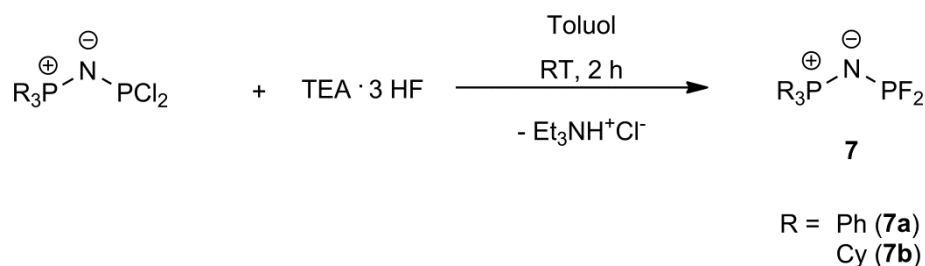


Abbildung 11: Kristallstruktur von **4b**. Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2.4 Iminophosphoranyldifluorophosphane

2.4.1 Synthese

Die Synthese von Iminophosphoranyldifluorophosphanen erfolgt ausgehend von den Iminophosphoranyldichlorphosphanen. Durch Zugabe von Triethylamin-tris-hydrofluorid ($\text{TEA} \cdot 3\text{HF}$) zu Lösungen des Dichlorphosphans findet eine Substitution der Chloratome statt (Schema 6). Ebenso könnte der Chlor-Fluor-Austausch durch die Zugabe von Antimontrifluorid durchgeführt werden. Ph_3PNPF_2 (**7a**) konnte über beide Reaktionswege von RIESEL et al. im Jahr 1991 erfolgreich dargestellt werden und stellt bis heute das einzige literaturbekannte Iminophosphoranyldifluorophosphan dar.^[60] Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit Cy_3PNPF_2 (**7b**) ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse hergestellt und mittels ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert werden.



Schema 6: Synthese der Iminophosphoranyldifluorphosphane.

2.4.2 NMR-Spektroskopie

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum des Difluorphosphans **7b** beobachtet man erwartungsgemäß zwei Signale. Das Signal des dreifach koordinierten Phosphoratoms der PF_2 -Gruppe spaltet in Triplett aus Dubletts auf und erscheint bei 141.1 ppm. Im Vergleich zum Dichlorphosphan **3b** (166.5 ppm) und zum Dibromphosphan **4b** (177.4 ppm) ist das Signal dieses Phosphoratoms deutlich zu höherem Feld verschoben. Das Signal des $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratoms erscheint bei 30.9 ppm und zeigt eine Aufspaltung in ein Dublett aus Triplets. Auch dieses Signal ist im Vergleich zum Dichlor- und zum Dibromphosphan **3b** (39.8 ppm) und **4b** (43.3 ppm) zu höherem Feld verschoben, wenn auch nicht so deutlich wie beim $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom. Auch beim Vergleich der geminalen Kopplung zwischen den Phosphoratomen zeigen sich deutliche Unterschiede. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante in **7b** beträgt lediglich 36.2 Hz und ist damit erheblich kleiner als die entsprechenden Kopplungen in **3b** (118.0 Hz) und **4b** (129.9 Hz). Die $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplung liegt mit 1205.0 Hz in einem typischen Bereich für direkte $^1J_{\text{PF}}$ -Kopplungen.^[41] Die NMR-spektroskopischen Daten von **7b** sind zusammen mit denen von **7a**^[60] in Tabelle 9 aufgeführt. Beim Vergleich der NMR-Daten zeigen sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten eine recht gute Übereinstimmung. Die leichten Unterschiede sind auf die verschiedenen Reste am $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom zurückzuführen.

 Tabelle 9: ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten von **7b** (aufgenommen in Toluol) und von **7a**^[60]; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		7b	7a ^[60]
$\delta^{31}\text{P}$	-PR ₃	31.9 (dt)	9.2
	-PF ₂	141.1 (td)	148.9
$\delta^{19}\text{F}$		-30.6	-37.1
$^2J_{\text{PP}}$		36.2	14.4
$^1J_{\text{PF}}$		1205.0	1222.5
$^3J_{\text{PF}}$		9.2	21.9

2.5 Eigenschaften und Reaktivität

2.5.1 Oxidation

Die Iminophosphoranyldichlor- und dibromphosphane **3b**, **3c**, **4a**, **4b** und **4d** lassen sich durch Zugabe von elementarem Schwefel leicht zu den entsprechenden Dichlorphosphansulfiden $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Cl}_2$ (**8b**) und $p\text{Tol}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Cl}_2$ (**8c**) bzw. zu den Dibromsulfiden $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Br}_2$ (**9a**), $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Br}_2$ (**9b**) und $n\text{Bu}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Br}_2$ (**9d**) oxidieren. Die Reaktion verläuft dabei ohne Zugabe eines Katalysators, welcher bei analogen Umsetzungen von einfachen Alkyl- und Aryldichlorphosphanen häufig notwendig ist um eine Reaktion zu ermöglichen.^[35,61,62,63] In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist die Oxidation des Phosphoratoms durch eine starke Hochfeldverschiebung des Signals des Phosphoratoms der PX_2 -Gruppe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu erkennen, während das Signal des Phosphonium-Phosphoratoms nahezu unverändert bleibt (Tabelle 10). Auch im Vergleich der Kopplungskonstanten zeigen sich erbliche Unterschiede. Im Falle der oxidierten Verbindungen sind die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten erwartungsgemäß deutlich kleiner als in den entsprechenden nicht oxidierten Verbindungen.

Tabelle 10: ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphoranyldihalogensulfide **8b**, **8c**, **9a**, **9b** und **9d**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	8b ^{a)}	8c ^{a)}	9a ^{b)}	9b ^{a)}	9d ^{b)}
$\delta^{31}\text{P}$ -PR ₃	40.6	14.9	14.4	41.7	37.7
-P(S)X ₂	30.6	35.9	-36.6	-42.2	-35.4
$^2J_{\text{PP}}$	8.7	2.8	17.9	27.0	27.5

a) aufgenommen in CH_2Cl_2 , b) aufgenommen in THF

2.5.1.1 Kristallstruktur von $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{S})\text{PCl}_2$ (**8b**)

Von $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Cl}_2$ (**8b**) konnten aus einer Dichlormethanolösung Einkristalle gewonnen und die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert als farbloser Block in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 12 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 11 entnommen werden. Die beiden Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Der P–N–P-Winkel hat einen Wert von $137.1(1)^\circ$. Verglichen mit dem Winkel in der nicht-oxidierten Form **3b** ($151.1(1)^\circ$) liegt bei **8b** also eine leicht weniger gewinkelte Anordnung vor. Die Oxidation des Phosphoratoms mit Schwefel hat auch einen Einfluss auf die P–Cl-Bindungslängen. Während in **3b** die P–Cl-Bindungen sehr lang sind ($2.176(1) \text{ \AA}$ und $2.171(1) \text{ \AA}$), sind die entsprechenden Bindungen in **8b** mit $2.054(1) \text{ \AA}$ und $2.039(1) \text{ \AA}$ etwa 13 pm kürzer und liegen in dem für eine Phosphor-Chlor-Einfachbindung erwarteten Bereich (P–Cl: 2.04 \AA ^[64]). Der Abstand zwischen dem Phosphoratom P2 und dem Schwefelatom S1 beträgt $1.932(1) \text{ \AA}$ und entspricht damit einer formalen Phosphor-Schwefel-Doppelbindung (P=S: 1.91 \AA ^[64]). Auch die P–C-Abstände und C–C-Bindungslängen in den organischen Resten zeigen keine Besonderheiten und liegen in den erwarteten Bereichen. Auffällig

beim Vergleich der Molekülstrukturen von **8b** und **3b** ist die Lage und Orientierung der Chloratome (Abbildung 13). Im Dichlorphosphan **3b** liegt ein Chloratom annähernd in einer Ebene, welche von P–N–P aufgespannt wird. Im Sulfid **8b** hingegen ist die P(S)Cl₂-Gruppe um etwa 90° gedreht, sodass jetzt das Schwefelatom in etwa in der P–N–P-Ebene zu liegen kommt.

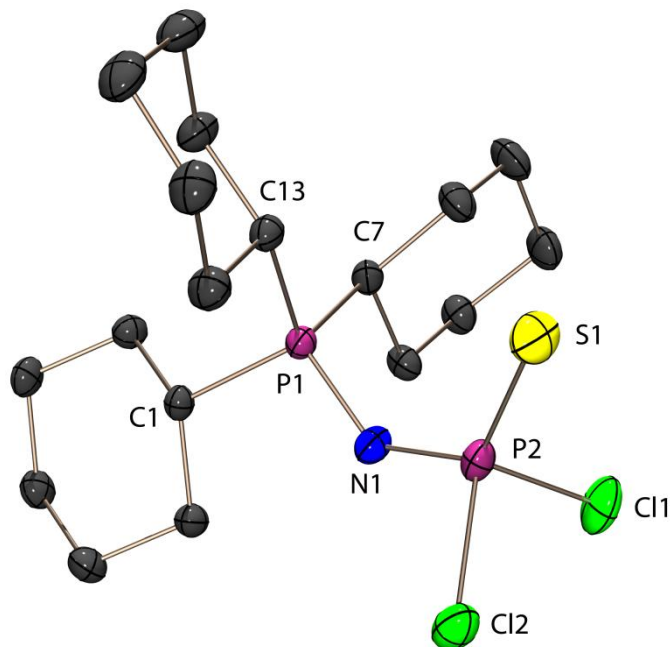


Abbildung 12: Molekülstruktur von **8b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

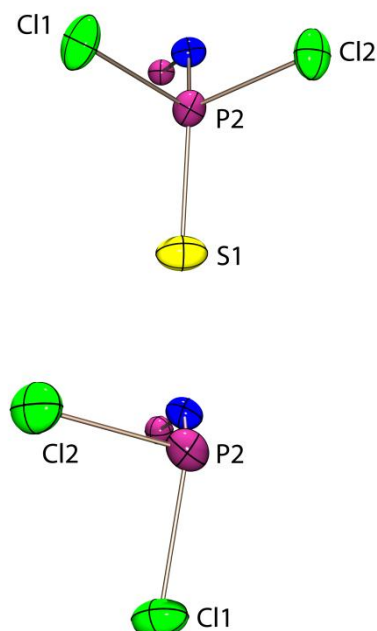


Abbildung 13: Orientierung der Chloratome in **8b** (oben) und **3b** (unten); organische Reste aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter von **8b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.600(1)	P1–N1–P2	137.1(1)	Cl1–P2–N1–P1	–108.7(1)
P2–N1	1.562(1)	Cl1–P2–N1	106.8(1)	Cl2–P2–N1–P1	147.5(1)
P2–Cl1	2.054(1)	Cl2–P2–N1	104.0(1)	S1–P2–N1–P1	19.9(2)
P2–Cl2	2.039(1)	Cl1–P2–Cl2	98.8(1)	C13–P1–N1–P2	–44.0(1)
P2–S1	1.932(1)	Cl1–P2–S1	109.4(1)	C1–P1–N1–P2	–162.4(1)
P1–C1	1.825(1)	Cl2–P2–S1	110.8(1)	C7–P1–N1–P2	78.5(1)
P1–C7	1.825(2)	N1–P2–S1	124.1(1)		
P1–C13	1.825(2)	N1–P1–C1	107.7(1)		
C1–C2	1.535(2)	N1–P1–C7	110.8(1)		
		N1–P1–C13	111.1(1)		
		C1–P1–C13	108.3(1)		
		C7–P1–C13	109.9(1)		
		C7–P1–C1	109.0(1)		

2.5.2 Hydrolyse

Die Iminophosphoranyldihalogenphosphane sind äußerst hydrolyseempfindliche Substanzen. RIESEL et al. haben gezeigt, dass bereits Spuren von Wasser bei **3a** unter Spaltung einer P–N-Bindung zur Bildung von Phosphoriger Säure und Amidotriphenylphosphoniumchlorid $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2][\text{Cl}]$ führt.^[60] Wird die Hydrolyse von **3a** allerdings in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie beispielsweise Triethylamin durchgeführt, dann bleibt die P–N–P-Brücke intakt und man erhält quantitativ die Iminophosphoranylphosphonsäure $\text{Ph}_3\text{PNPH}(\text{O})\text{OH}$.^[60] Chlorwasserstoff führt auch in nicht-wässrigen Systemen zur Spaltung der P–N–P-Brücke. Als Produkte der Einwirkung von trockenem HCl auf **3a** in Toluol werden wiederum $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2][\text{Cl}]$ und PCl_3 erhalten.^[60] Im Rahmen dieser Arbeit konnten die bisher in der Literatur nicht bekannten Amidotriphenylphosphoniumhalogenide $[\text{Cy}_3\text{PNH}_2][\text{Cl}]$ (**10**), $[\text{Cy}_3\text{PNH}_2][\text{Br}]$ (**11**) und $[\text{Cy}_3\text{PNH}_2][\text{I}]$ (**12**) in Lösungen der Dihalogenphosphane **3b** und **4b** bzw. in Reaktionslösungen von **1b** mit PI_3 beobachtet und als Einkristalle isoliert werden. Alle Salze kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit je acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrischen Einheiten von **10** (Abbildung 14), **11** (Abbildung 15) und **12** (Abbildung 16) repräsentieren jeweils die gesamte Molekülstruktur. Ausgewählte Strukturparameter der drei Salze können der Tabelle 12 entnommen werden.

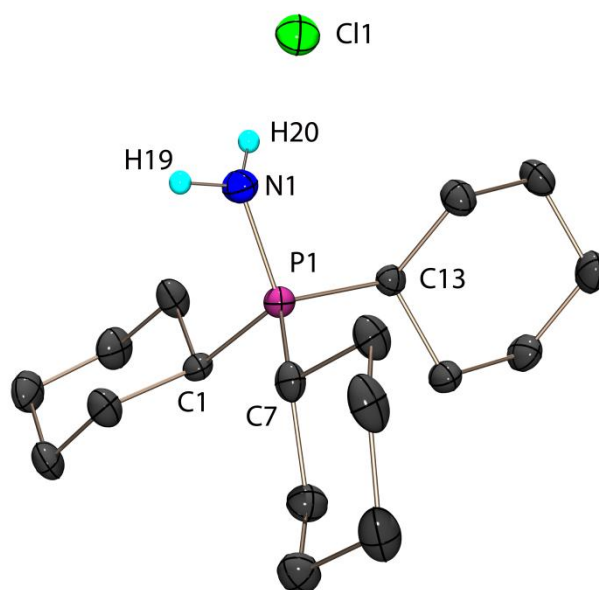


Abbildung 14: Molekülstruktur von **10** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Länge der P–N-Bindung in den drei Phosphoniumsalzen variiert nur gering und liegt mit ca. 1.62 Å zwischen einer formalen Einfach- und Doppelbindung (P–N: 1.76 Å, P=N: 1.52 Å)^[64]. Auch in anderen strukturell untersuchten $[\text{R}_3\text{PNH}_2]^+$ -Salzen (R = Ph, *p*Tol) liegt der P–N-Abstand mit 1.590(1) Å bis 1.644(8) Å in diesem Bereich.^[65,66,67,68,69,70] Das Phosphoratom in den drei Strukturen ist jeweils verzerrt

tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um dieses Atom liegen zwischen $104.9(1)^\circ$ und $117.4(19)^\circ$, wobei die größte Differenz zwischen dem minimalen und maximalen Winkel für das Iodid **12** beobachtet werden kann.

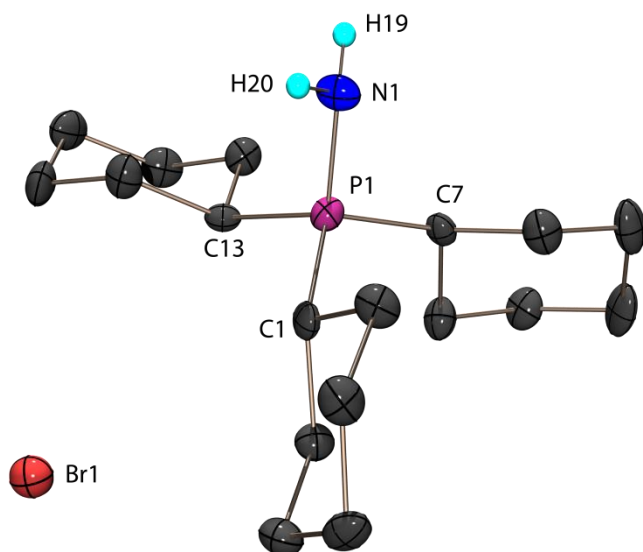


Abbildung 15: Molekülstruktur von **11** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

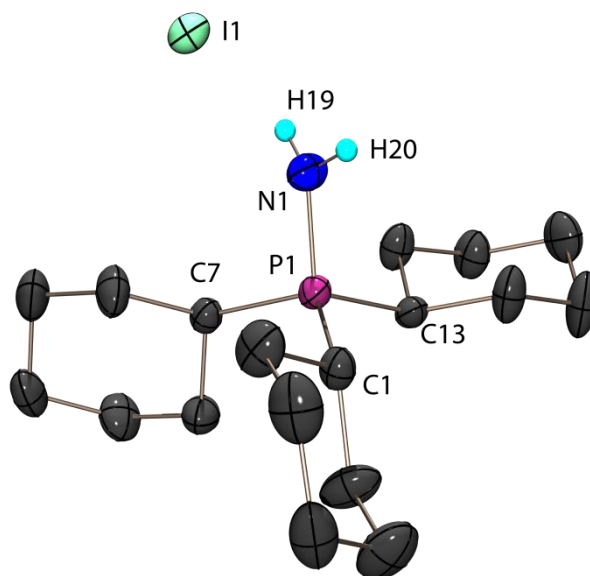


Abbildung 16: Molekülstruktur von **12** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Packung der Moleküle im Kristall ist für die drei Salze nahezu identisch und beispielhaft durch **10** in Abbildung 17 dargestellt. Die Strukturen sind geprägt von Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den Halogenidionen und den H-Atomen der Aminogruppen ausbilden. Die einzelnen $[\text{Cy}_3\text{PNH}_2]$ -Kationen sind dabei über die NH_2 -Gruppe mit den Halogenidionen zu Zickzack-Ketten assoziiert (Abbildung 17), wobei beide H-Atome Wasserstoffbrücken zu unterschiedlichen Halogenidionen ausbilden. Die $\text{N}\cdots\text{X}$ -Abstände liegen zwischen 3.36(3) Å und 3.612 Å und stehen im Einklang mit den Abständen in anderen strukturell untersuchten Amidophosphoniumhalogeniden. Auch die N–H-Bindungslängen liegen mit 0.79(2) Å bis 0.926(2) Å verglichen mit den literaturbekannten Strukturen im erwarteten Bereich. Innerhalb der Ketten zeigt sich bei Betrachtung der Position der Halogenidionen ein Unterschied in den drei Strukturen. In **12** liegen die Iodidionen nahezu symmetrisch zwischen den Stickstoffatomen zweier über Wasserstoffbrückenbindungen verbundener Kationen. Die $\text{N}\cdots\text{I}$ -Abstände variieren lediglich um 5 pm. Bei **10** und **11** dagegen beträgt die Differenz der $\text{N}\cdots\text{Cl}$ - bzw. $\text{N}\cdots\text{Br}$ -Abstände 18 bzw. 17 pm. Die Packung der einzelnen Moleküle bzw. der Zickzack-Ketten im Kristall ist in Abbildung 17 gezeigt. Die Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse zeigt eine Stapelung entlang dieser Achse.

Tabelle 12: Ausgewählte Strukturparameter von **10**, **11** und **12**.

Bindungslängen [Å]		10	11	12
P1–N1		1.620(2)	1.624(2)	1.625(2)
P1–C1		1.819(2)	1.815(2)	1.814(2)
P1–C7		1.813(2)	1.807(2)	1.825(2)
P1–C13		1.819(2)	1.819(2)	1.823(2)
C1–C2		1.525(2)	1.527(3)	1.534(3)
N1–H19		0.839(2)	0.87(2)	0.816
N1–H20		0.924(2)	0.79(2)	0.790
Bindungswinkel [°]				
N1–P1–C1		112.7(1)	105.5(1)	105.4(1)
N1–P1–C7		106.5(1)	105.8(1)	104.9(1)
N1–P1–C13		105.8(1)	112.8(1)	112.2(1)
C7–P1–C13		115.1(1)	108.2(1)	108.5(1)
C1–P1–C7		108.0(1)	115.2(1)	117.4(1)
C1–P1–C13		108.9(1)	109.3(1)	108.5(1)
P1–N1–H19		114.8(1)	117.7(2)	120.6
P1–N1–H20		116.6(1)	111.5(2)	117.5
H19–N1–H20		116.6(1)	116.0(2)	115.4
Wasserstoffbrückenbindungen: Abstände [Å] und Winkel [°]				
N1–H19 \cdots X	d (N–H)	0.839(2)	0.87(2)	0.816
	d (H \cdots X)	2.577(2)	2.49(3)	2.860
	d (N \cdots X)	3.404(2)	3.36(3)	3.662
	< (N–H \cdots X)	169.1(2)	175.0(2)	166.0
N1–H20 \cdots X	d (N–H)	0.926(2)	0.79(2)	0.790
	d (H \cdots X)	2.301(2)	2.74(2)	2.840
	d (N \cdots X)	3.224(2)	3.53(3)	3.612
	< (N–H \cdots X)	175.3(2)	176.0(2)	169.0

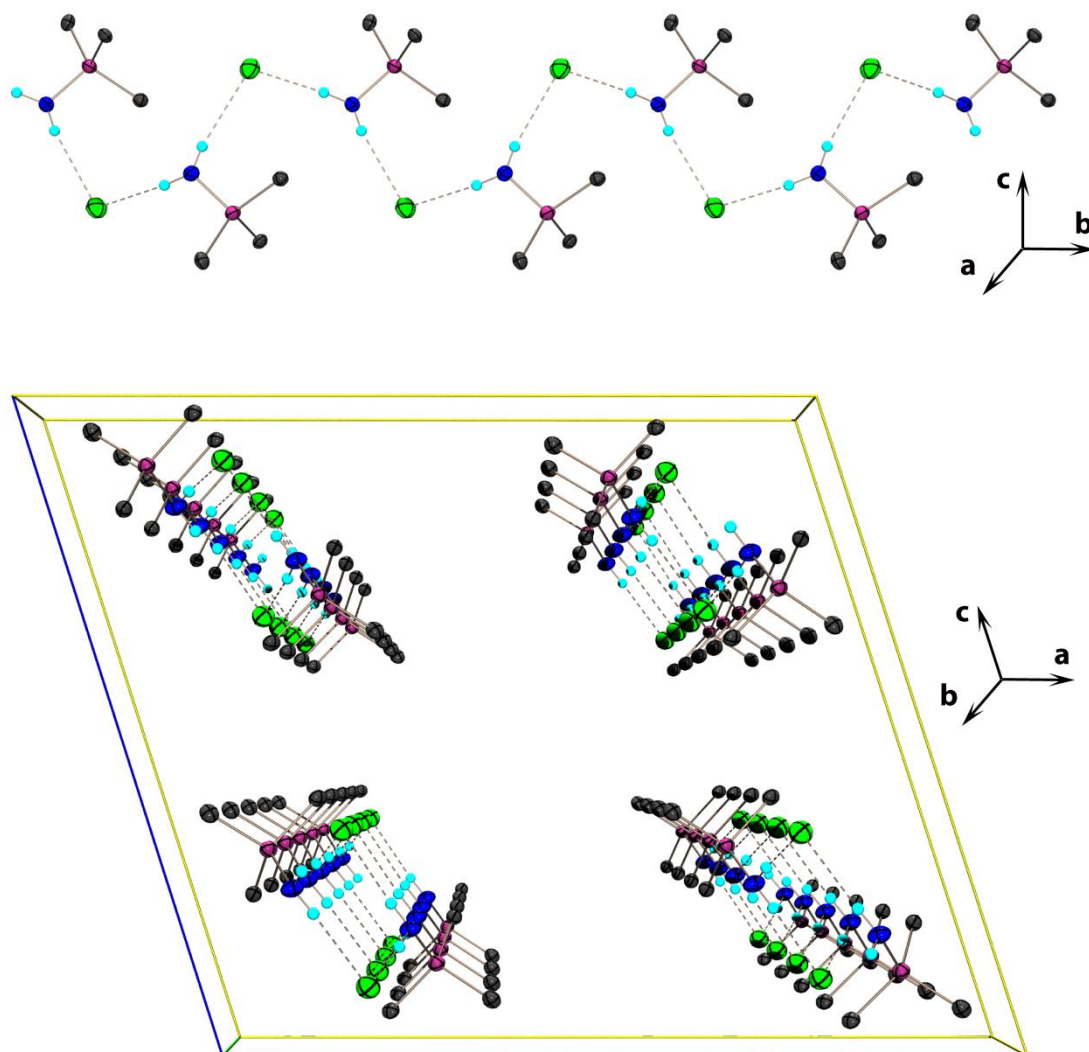


Abbildung 17: Kristallstruktur von **10**; oben: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Ketten entlang der *b*-Achse; unten: Projektion der Elementarzelle entlang der *b*-Achse; aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur das P-gebundene C-Atom der Cyclohexylreste dargestellt; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2.5.3 Nukleophile Substitution mit protischen Nukleophilen

Die Iminophosphoranyldichlorphosphane können nukleophile Substitutionsreaktionen mit unterschiedlichen Nukleophilen eingehen. Dabei werden ein oder auch beide Chloratome durch das Nukleophil substituiert. Die Umsetzung mit protischen Nukleophilen, wie Alkoholen, Thiolen oder Aminen, sollte allerdings stets in Gegenwart eines HCl-Akzeptors erfolgen, um eine Spaltung der P–N–P-Brücke bzw. eine Protonierung der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

2.5.3.1 Reaktion mit Alkoholen

Die Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Alkoholen liefert unterschiedliche Reaktionsprodukte, abhängig vom eingesetzten Alkohol, der Stöchiometrie und der Zugabe eines HCl-Akzeptors. Der Alkohol greift dabei das Iminophosphoranyldichlorphosphan nukleophil am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom an. Dabei können beide oder auch nur ein Chloratom substituiert werden. Bei den Umsetzungen von **3a** mit den in Abbildung 18 aufgeführten Alkoholen zeigt sich, dass bei Verwendung eines Überschusses an Alkohol in der Regel die disubstituierten Phosphane erhalten werden, bei einer äquimolaren Umsetzungen liegt meist ein Gemisch aus monosubstituiertem Chlorphosphan und disubstituiertem Produkt vor (Schema 7). Ausnahmen zeigen sich bei der Umsetzung des Dichlorphosphans mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol. In diesen Fällen kann aufgrund der sperrigen *tert*-Butyl-Gruppen in *ortho*-Position nur das monosubstituierte Reaktionsprodukt erhalten werden. Auch mit einem Überschuss an Nukleophil und mehrstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches kann das disubstituierte Phosphan nicht beobachtet werden. Ob es sich um ein Reaktionsprodukt einer einfachen oder einer zweifachen Substitution handelt, lässt sich gut anhand der chemischen Verschiebungen des Signals des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms im $^{31}\text{P}\{1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennen. Bei den Monochlorverbindungen erscheint das Signal bei deutlich tieferem Feld verglichen mit dem der disubstituierten Verbindung (Tabelle 13).

Eine ausführliche Diskussion und Charakterisierung der über diesen Reaktionsweg erhaltenen Iminophosphoranylmonochlorphosphane bzw. der Reaktionsprodukte der zweifachen Substitution, sowie deren Eigenschaften und Reaktionsverhalten ist in den Kapiteln 3 und 4 zu finden.

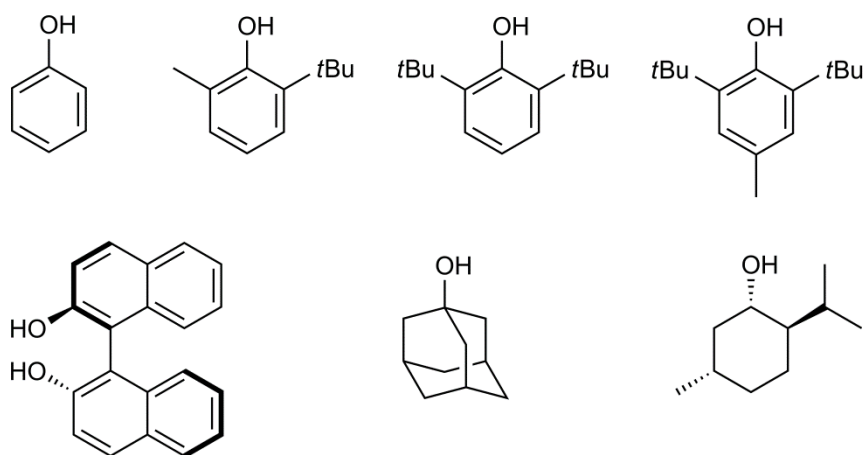
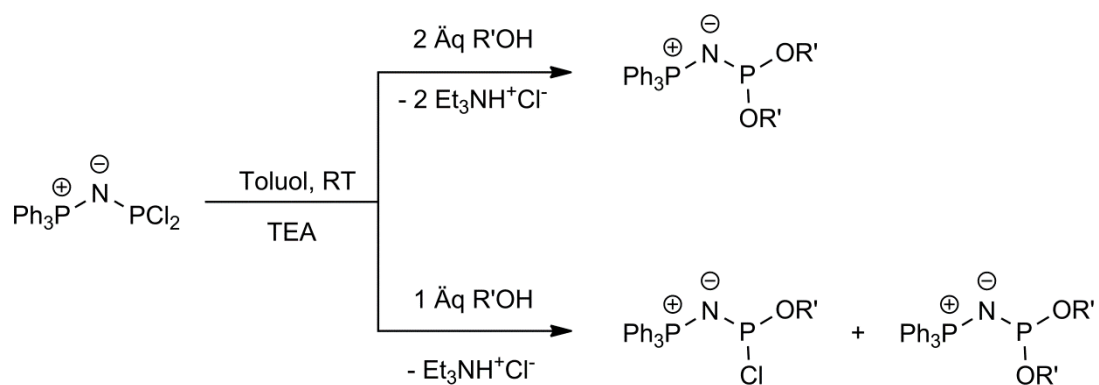
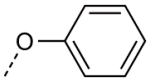
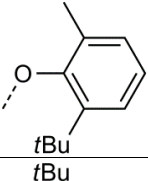
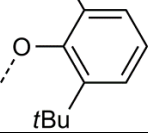
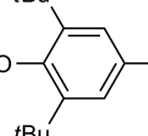
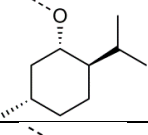
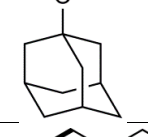
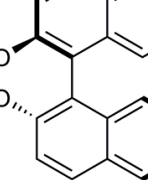


Abbildung 18: Für die Reaktion mit den Iminophosphoranyldichlorphosphanen verwendete Alkohole.



Schema 7: Reaktion des Iminophosphoroanyldichlorphosphans **3a** mit Alkoholen.

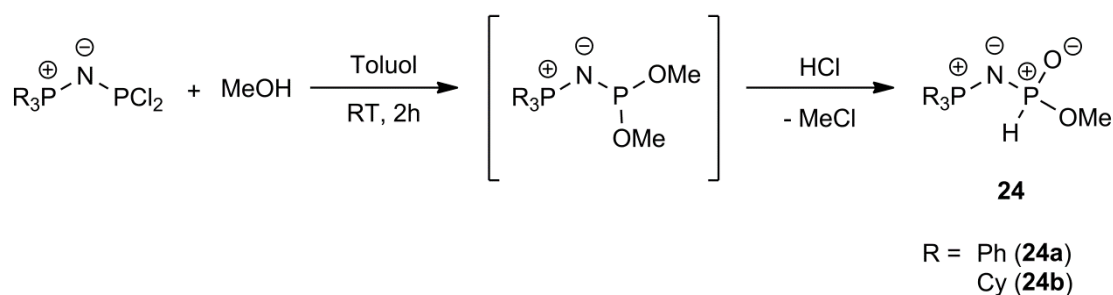
Tabelle 13: ^{31}P -NMR-Daten der Monochlorphosphane **13a** – **18a** und der Disubstitutionsprodukte **19a** – **23a**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	$\text{Ph}_3\text{P}_1^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}-\text{P}_2^{\ominus}(\text{OR})(\text{Cl})$				$\text{Ph}_3\text{P}_1^{\oplus}-\text{N}^{\ominus}-\text{P}_2^{\ominus}(\text{OR})_2$		
OR =	$\delta^{31}\text{P}$ P1	$\delta^{31}\text{P}$ P2	$^2J_{\text{PP}}$		$\delta^{31}\text{P}$ P1	$\delta^{31}\text{P}$ P2	$^2J_{\text{PP}}$
	11.7	169.5	13.1	13a	9.3	142.7	43.4
	11.2	180.6	47.0	14a	9.6	149.9	92.4
	11.4	185.7	60.5	15a	–	–	–
	11.4	186.1	59.4	16a	–	–	–
	10.3	177.8	(a)	17a	5.2	145.0	27.1
	10.3	177.0	33.0	18a	3.0	132.7	4.4
	–	–	–	–	7.6	165.4	3.0

(a) nicht aufgelöst

Eine Sonderstellung bei den Substitutionsreaktionen der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Alkoholen nimmt die Reaktion mit Methanol ein. Untersuchungen von L. RIESEL und R. FRIEBE haben gezeigt, dass bei der Umsetzung von **3a** mit Methanol die Zugabe eines HCl-Akzeptors lediglich eine untergeordnete Rolle spielt. Als Hauptprodukt wird sowohl mit als auch ohne Zugabe von Triethylamin der Monoester $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{H})(\text{OMe})$ (**24a**) erhalten. Der Dimethylester $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OMe})_2$ konnte als erwartetes Reaktionsprodukt nicht beobachtet werden. Das entstehende HCl führt

demnach in diesem Fall nicht zu einer Spaltung der P–N–P-Brücke und somit zur Bildung von Amidophosphoniumchlorid $[\text{Ph}_3\text{PNH}_2][\text{Cl}]$, sondern reagiert stattdessen bevorzugt mit dem nur intermediär gebildeten Dimethylester $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OMe})_2$ über eine Michaelis-Arbuzov-Reaktion zu **24a** (Schema 8).^[60] Diese Beobachtung konnte im Rahmen dieser Arbeit bei der Umsetzung von **3b** mit Methanol bestätigt werden. Sowohl mit als auch ohne Zugabe von Triethylamin wird bei der Reaktion ein Hauptprodukt erhalten, welches mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie und Vergleich der NMR-Daten mit denen von **24a** als der bisher in der Literatur nicht beschriebene Monoester $\text{Cy}_3\text{PNPH}(\text{O})(\text{OMe})$ (**24b**) identifiziert werden kann. Auch bei der Umsetzung von **3b** mit Ethanol kann die Entstehung des entsprechenden Monoesters $\text{Cy}_3\text{PNPH}(\text{O})(\text{OEt})$ (**25b**) beobachtet werden, jedoch nur als Nebenprodukt. Hauptprodukt dieser Umsetzung ist das erwartete Disubstitutionsprodukt $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{OEt})_2$ (**26b**). Verzichtet man bei der Umsetzung mit Ethanol auf die Zugabe eines HCl-Akzeptors führt dies außerdem zu erheblich größeren Anteilen an Spaltprodukten, was die geringe Tendenz der Ethylester zur Michaelis-Arbuzov-Reaktion im Vergleich zu den Methylestern bestätigt.



Schema 8: Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Methanol.

Die Verbindungen **24b** und **25b** zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwartungsgemäß zwei Dubletts bei hohem Feld. Die NMR-Daten sind zusammen mit denen der literaturbekannten Verbindungen $\text{Ph}_3\text{PNPH}(\text{O})(\text{OMe})$ (**24a**) und $\text{Ph}_3\text{PNPH}(\text{O})(\text{OEt})$ (**25a**) in Tabelle 14 aufgeführt. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum von **24b** spaltet das Signal bei 4.8 ppm in ein Dublett aus Quartetts aus Dubletts auf. Die große Dublett-Aufspaltung von 616.2 Hz wird durch die direkte P–H-Kopplung hervorgerufen. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante liegt mit einem Wert von 616.2 Hz in einem typischen Bereich für direkte P–H-Kopplungen.^[52] Bei **25b** ist im protonengekoppelten Spektrum eine Aufspaltung des Signals bei hohem Feld in ein Dublett aus Triplets aus Dubletts zu beobachten. Die direkte P–H-Kopplung beträgt 613.4 Hz. Die NMR-Daten beider Monoester **24b** und **25b** stehen im Einklang mit den Daten der literaturbekannten Verbindungen **24a** und **25a**. Die NMR-Daten des Diesters **26b** sind ebenfalls in Tabelle 14 aufgeführt. Erwartungsgemäß erscheint das Signal des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei tiefem Feld. Die chemischen Verschiebungen und die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante stehen im Einklang mit denen anderer Diester (Tabelle 13).

Tabelle 14: ^{31}P -NMR-Daten von **24b** und **25b** (aufgenommen in Toluol) und von **24a** und **25a**^[60]; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	24a ^[60]	24b	25a ^[60]	25b	26b
$\delta^{31}\text{P}$ -PR ₃	16.1	35.9	17.5	35.5	138.3
-PH(O)(OMe)	5.0	4.8	5.5	2.6	27.6
$^2J_{\text{PP}}$	18.5	2.7	21.3	1.8	40.0
$^1J_{\text{PH}}$	623.7	616.2	623.3	613.4	–
$^3J_{\text{PH}}$	13.0	12.9	9.1	8.8	–

2.5.3.2 Reaktion mit sekundären Aminen

Die Umsetzung des Iminophosphoranyldichlorphosphans **3a** mit den in Abbildung 19 aufgeführten sekundären Aminen führt, wie bei den in Kapitel 2.5.3.1 beschriebenen Reaktionen mit Alkoholen, zur Substitution der Chloratome. Auch hier ist die Zugabe eines HCl-Akzeptors zwingend notwendig, um die Spaltung der P–N–P-Brücke und unerwünschte Protonierungen zu vermeiden. Ob ein oder beide Chloratome substituiert werden, hängt wiederum von der Stöchiometrie und der Sperrigkeit der eingesetzten Amine ab. In der Regel werden bei Einsatz eines Überschusses an Nukleophil die disubstituierten Phosphane erhalten, lediglich bei sehr sperrigen Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) entsteht auch bei Verwendung eines Überschusses Amin nur das monosubstituierte Chlorphosphan. Bei einer äquimolaren Umsetzung entstehen meist Gemische aus mono- und disubstituierten Produkten (Schema 9). Wie bei den Reaktionen mit Alkoholen kann auch bei den Umsetzungen mit Aminen die erhaltenen Reaktionsprodukte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Das Signal des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms ist im Falle der monosubstituierten Chlorphosphane deutlich zu tieferem Feld verschoben (Tabelle 15). Die über diesen Reaktionsweg erhaltenen mono-substituierten Chlorphosphane und die Reaktionsprodukte der zweifachen Substitution, deren Charakterisierung, Eigenschaften und Reaktionsverhalten sind in den Kapiteln 3 und 4 zu finden.

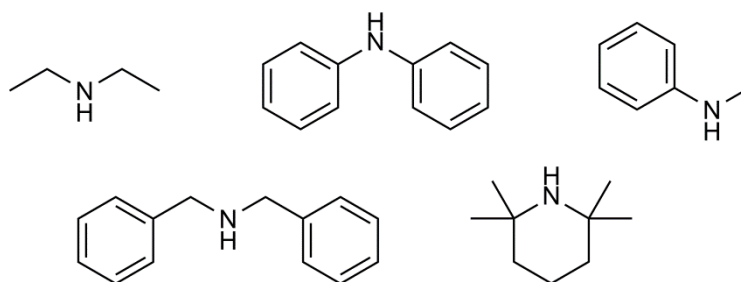
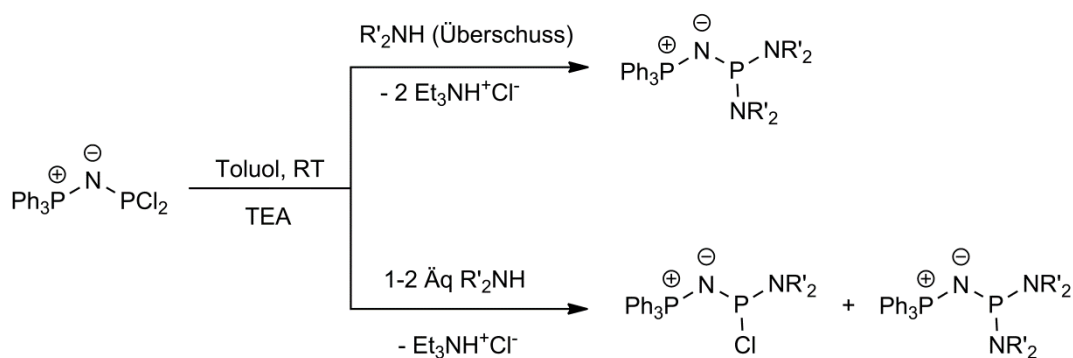


Abbildung 19: Für die Reaktion mit den Iminophosphoranyldichlorphosphanen verwendete sekundäre Amine.



Schema 9: Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit sekundären Aminen.

 Tabelle 15: ^{31}P -NMR-Daten der Monochlorphosphane **27a** – **30a** und der Disubstitutionsprodukte **31a** – **34a**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{N}^--\text{P}(\text{NR}_2)_2$				$\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{N}^--\text{P}(\text{NR}_2)_2$			
	$\delta^{31}\text{P}$		$^2J_{\text{PP}}$		$\delta^{31}\text{P}$		$^2J_{\text{PP}}$	
$\text{NR}_2 =$	P1	P2			P1	P2		
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdots \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$	13.8	180.0	77.5	27a	5.7	101.7	112.7	31a
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdots \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	13.2	159.5	69.4	28a	12.5	98.3	136.2	32a
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdots \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array}$	–	–	–	–	12.9	96.7	126.8	33a
$\begin{array}{c} \text{Bn} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdots \\ \diagup \\ \text{Bn} \end{array}$	13.5	176.3	71.5	29a	7.6	107.2	116.5	34a
	13.4	187.7	111.5	30a	–	–	–	–

Bei den Umsetzungen von **3a** mit sekundären Aminen entstehen neben den in Tabelle 15 aufgeführten Reaktionsprodukten auch zum Teil deren HCl-Addukte (Abbildung 20), welche mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnten. Die Protonierung erfolgt dabei am Phosphoratom und nicht am Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten betragen 556.0 Hz bzw. 569.3 Hz und liegen damit in einem für eine direkte P–H-Kopplung erwarteten Bereich.^[52]

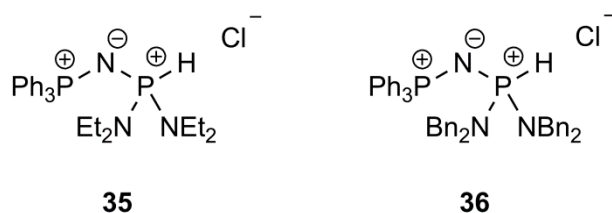

 Abbildung 20: Nebenprodukte bei den Umsetzungen von **3a** mit sekundären Aminen.

 Tabelle 16: ^{31}P -NMR-Daten von **35** und **36**; aufgenommen in Toluol; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

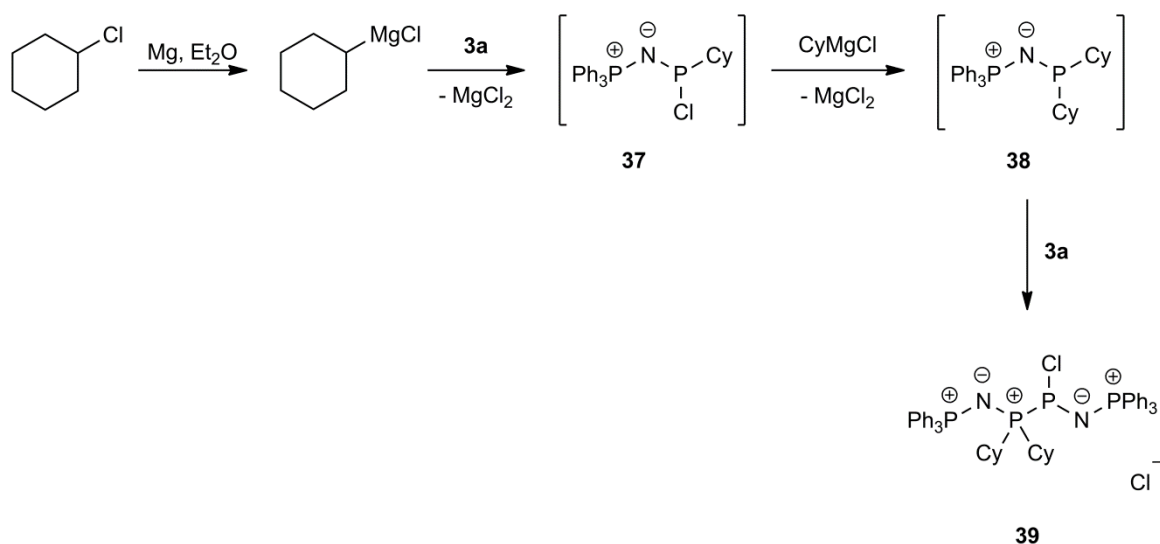
	35	36
$\delta^{31}\text{P}$ -PPh ₃	12.9	13.5
-P(H)(NR ₂) ₂	2.4	3.6
$^2J_{\text{PP}}$	9.7	14.7
$^1J_{\text{PH}}$	556.0	569.3
$^3J_{\text{PH}}$	10.8	10.4

2.5.4 Reaktion mit Kohlenstoff-Nukleophilen

Bei Behandlung der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Kohlenstoff-Nukleophilen kommt es wie bei den Reaktionen mit Alkoholen oder sekundären Aminen zu Substitutionsreaktionen. Als Nukleophile können metallorganische Verbindungen wie beispielsweise Grignard-Reagenzien eingesetzt werden. Die Chloratome der Dichlorphosphane werden dabei durch Aryl- oder Alkylgruppen substituiert. Die Reaktivität und vor allem die Reaktionsprodukte hängen allerdings entscheidend von den eingesetzten Grignard-Verbindungen, der verwendeten Stöchiometrie und der Reihenfolge der Zugabe ab.

2.5.4.1 Umsetzungen mit Cyclohexylmagnesiumchlorid

Bei der Umsetzung der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Cyclohexylmagnesiumchlorid, welches leicht aus Cyclohexylchlorid über eine Grignard-Reaktion erhalten werden kann,^[71] entstehen nicht die erwarteten Reaktionsprodukte. Weder das Chlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{Cy})$ (**37**) als Produkt einer Monosubstitution, noch die Bildung des Disubstitutionsprodukts $\text{Ph}_3\text{PNPCy}_2$ (**38**) können beobachtet werden. Bei der Reaktion entsteht ein Hauptprodukt (93 %), bei welchem es sich nach ^{31}P -NMR-spektroskopischer Analyse um das Diposponiumsalz **39** handeln könnte. Auch bei Änderung des Lösungsmittels, der Temperatur, der Reaktionsdauer oder auch der Reihenfolge der Zugabe wird als Hauptprodukt stets **39** erhalten. Der mögliche Bildungsmechanismus dieses Produkts ist in Schema 10 dargestellt.



Schema 10: Reaktion von **3a** mit Cyclohexylmagnesiumchlorid; Bildung von **39**.

Die Dichlorverbindung **3a** reagiert mit Cyclohexylmagnesiumchlorid unter Substitution eines Chloratoms durch einen Cyclohexylrest zu **37**. Dieses wird von einem weiteren Äquivalent Cyclohexylmagnesiumchlorid nukleophil angegriffen, wodurch das Disubstitutionsprodukt **38** entsteht. Letzteres ist allerdings so elektronenreich, dass der dreiwertige Phosphor ein weiteres Äquivalent **3a** nukleophil angreift, wobei die Verbindung **39** entsteht. Die disubstituierte Verbindung **38** steht demnach in Konkurrenz zu der Grignard-Verbindung. Das ³¹P{¹H}-NMR Spektrum der Verbindung **39** ist in Abbildung 21 dargestellt. Die vier Phosphoratome sind sowohl anisochron als auch anisogam und zeigen das Aufspaltungsmuster eines AGMX-Spinsystems. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Die direkte ¹J_{PP}-Kopplungskonstante ist mit 362.7 Hz relativ groß, liegt aber im erwarteten Bereich einer direkten Kopplung zwischen zwei Phosphoratomen.^[52] Auffallend ist die deutlich geringere ²J_{PP}-Kopplung von P1 und P2 (32.8 Hz) im Vergleich zu der fast viermal so großen ²J_{PP}-Kopplung zwischen P3 und P4. Dies kann auch beim Vergleich der ³J_{PP}-Kopplungskonstanten beobachtet werden (³J_{P1P3} = 5.9 Hz; ³J_{P2P4} = 59.9 Hz). Im ¹H-gekoppelten Spektrum, welches ebenfalls in Abbildung 21 dargestellt ist, ist bei den Signalen von P1, P2 und P4 eine deutliche Aufspaltung aufgrund der Kopplung zu den H-Atomen der Phenyl- bzw. Cyclohexylgruppen zu erkennen. Das Signal von P3 spaltet jedoch nicht auf, was zeigt, dass keine Wasserstoffatome in unmittelbarer Nähe dieses Phosphoratoms liegen.

Tabelle 17: ^{31}P -NMR-Daten von **39**; aufgenommen in THF; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz. Nummerierungsschema rechts.

39			
$\delta^{31}\text{P}$	P1	14.7	(dd)
	P2	40.5	(ddd)
	P3	67.5	(ddd)
	P4	21.8	(ddd)
$^1J_{\text{PP}}$	P2P3	362.7	
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	32.8	
$^2J_{\text{PP}}$	P3P4	110.3	
$^3J_{\text{PP}}$	P1P3	5.9	
$^3J_{\text{PP}}$	P2P4	59.9	
$^5J_{\text{PP}}$	P1P4	1.5	

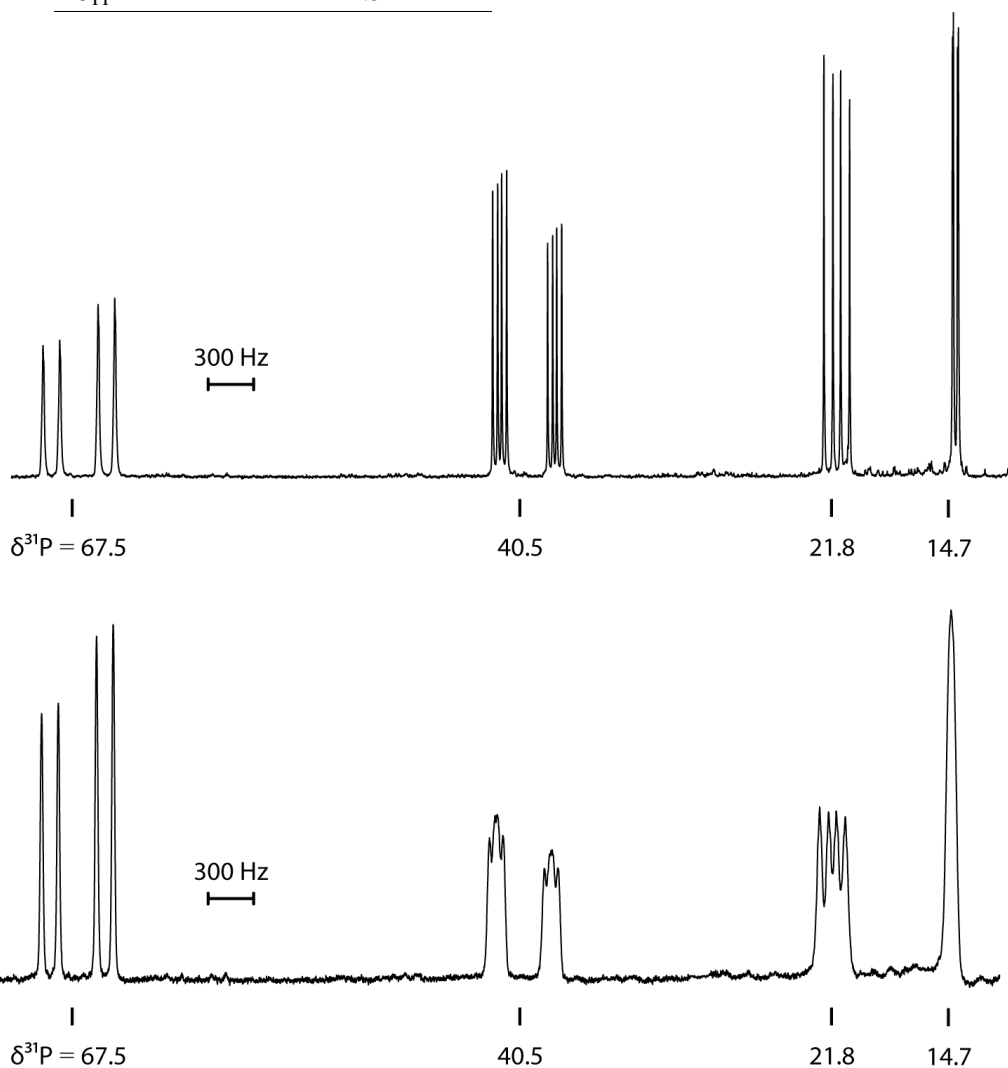
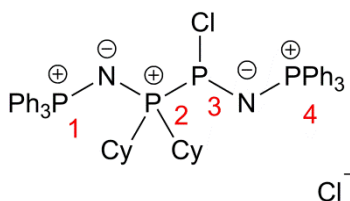
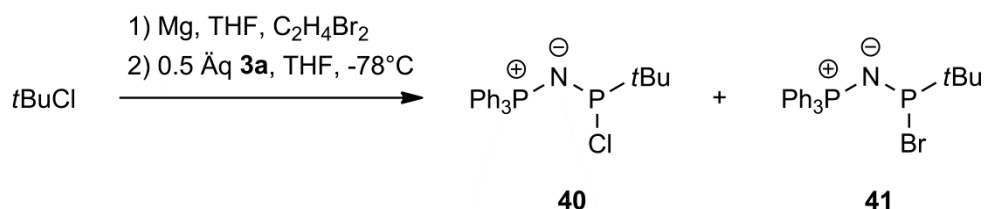


Abbildung 21: ^{31}P -NMR-Spektren von **39** (aufgenommen in THF). Oben: ^1H -entkoppeltes Spektrum; Unten: ^1H -gekoppeltes Spektrum.

2.5.4.2 Umsetzungen mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid

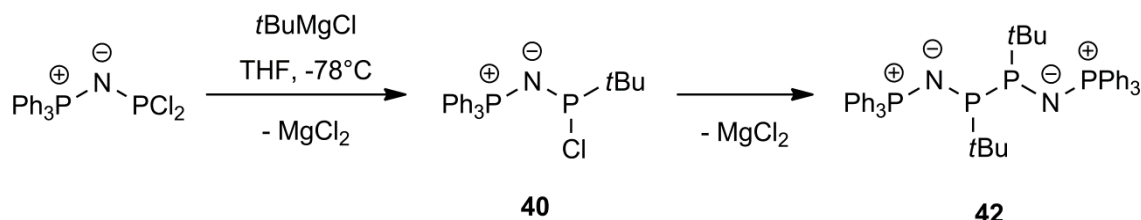
Bei der Umsetzung des Iminophosphoranyldichlorphosphans **3a** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid entstehen, abhängig von der Reihenfolge der Zugabe, unterschiedliche Reaktionsprodukte.

Wird die Grignard-Verbindung vorgelegt und langsam mit einer Lösung aus **3a** in THF versetzt, so zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei AB-Spinsysteme. Die Dubletts des einen Systems erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 207.8 und 20.3 ppm. Die Kopplungskonstante hat einen Wert von 54.0 Hz. Die Signale der zweiten Verbindung beobachtet man bei 183.2 und 19.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von 58.7 Hz. Die Signale bei tiefem Feld deuten darauf hin, dass es sich bei beiden Verbindungen um Monosubstitutionsprodukte handelt. Dabei könnte es sich einmal um das Chlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(t\text{Bu})$ (**40**) und bei der zweiten Verbindung um das Bromid $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Br})(t\text{Bu})$ (**41**) handeln. Als Quelle des Broms kommt das Dibromethan in Frage, welches für die Aktivierung des Grignards verwendet wurde.



Schema 11: Reaktion von **3a** mit *t*BuMgCl; Bildung von **40** und **41**.

Wird die Reihenfolge der Zugabe geändert, werden andere Reaktionsprodukte erhalten. Bei der Zugabe der Grignard-Verbindung zu einer Lösung aus **3a** in THF können die oben beschriebenen AB-Spinsysteme nicht beobachtet werden. Es entsteht ausschließlich eine Verbindung bei der es sich nach ^{31}P -NMRspektroskopischer Analyse um das Diphosphan **42** handeln könnte, welches durch eine reduktive Dimerisierung zweier monosubstituierter Chlorphosphane entstanden sein könnte (Schema 12).



Schema 12: Reaktion von **3a** mit *t*BuMgCl; Bildung von **42**.

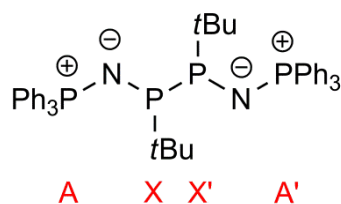
Die vier Phosphorkerne in **42** sind paarweise isochron, aber anisogam und bilden somit ein AA'XX'-Spinsystem. Normalerweise erwartet man für dieses Spinsystem zwei Signale bei zwei chemischen Verschiebungen, die jeweils in ein gleich aussehendes, charakteristisches Zehn-Linien-Signalmuster aufspalten (Abbildung 22). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum von **42** (Abbildung 23) kann jedoch sowohl für den A-Teil, als auch für den X-Teil nur eine Signalaufspaltung in je sechs Linien beobachtet werden. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei **42** die $^5J_{PP}$ -Kopplung ($J_{AA'}$) zwischen den isochronen Phosphonium-Phosphoratomen vernachlässigbar klein ist, was zur Folge hat, dass sowohl die beiden äußeren Linien (in Abbildung 22 die Signale g, c und j, f) als auch die mittleren Linien (d, h und i, e) zusammenfallen und somit nur noch sechs Linien für den A- und den X-Teil zu beobachten sind. Die beiden äußeren Linien sind dabei nur sehr schwach zu erkennen. Im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum, welches ebenfalls in Abbildung 23 dargestellt ist, zeigt sich die Kopplung der Phosphoratomen zu den Protonen der *tert*-Butylgruppen an der deutlichen Verbreiterung und Aufspaltung der Signale.

Aufgrund der Tatsache, dass nicht alle Linien im Spektrum erkennbar sind, ist es nicht möglich die J_{PP} -Kopplungskonstanten exakt zu ermitteln. Da jedoch die Kopplung zwischen den isochronen Phosphonium-Phosphoratomen über fünf Bindungen ($J_{AA'}$) vernachlässigbar klein ist, kann die direkte $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante ($J_{XX'}$) näherungsweise aus dem Abstand der Linien c und d (Abbildung 23) bestimmt werden, da dieser der Summe der Kopplungskonstanten $J_{AA'} + J_{XX'}$ bzw. der Differenz $J_{AA'} - J_{XX'}$ entspricht. Hieraus ergibt sich eine ungefähre $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 295.4 Hz, welche betragsmäßig im erwarteten Bereich für eine direkte Kopplung zwischen zwei Phosphoratomen liegt.^[52] Des Weiteren kann aus dem Spektrum noch der Betrag für $N = |J_{AX} + J_{AX'}|$, welcher dem Abstand der Linien a und b entspricht, angegeben werden. In diesem sind die $^2J_{PP}$ - und $^3J_{PP}$ -Kopplungskonstanten enthalten, eine genauere Bestimmung ist hier jedoch nicht möglich.

Tabelle 18: ^{31}P -NMR-Daten von **42** (aufgenommen in THF); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	42
$\delta^{31}\text{P}$	
-P(<i>t</i> Bu)	71.4
-PPh ₃	13.2
$^1J_{PP}$	$\approx 295.4^{\text{a)}}$
$N = J_{AX} + J_{AX'} $	100.1
^{a) $J_{AA'} + J_{XX'} \approx J_{XX'}$}	



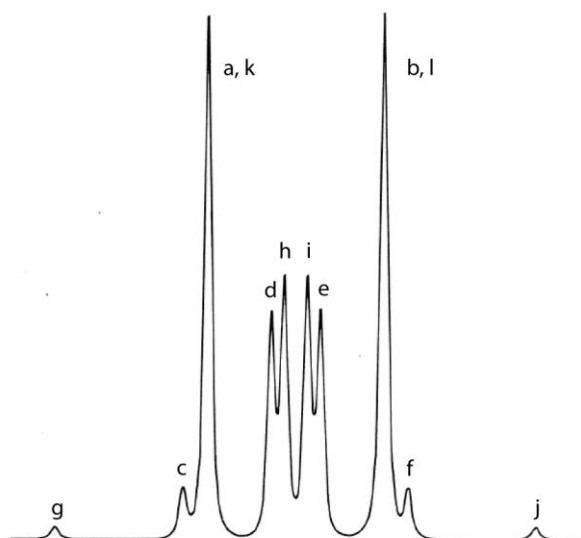


Abbildung 22: Aufspaltungsmuster eines $AA'XX'$ -Spinsystems. Gezeigt ist nur der A-Teil; X-Teil identisch.^[72]

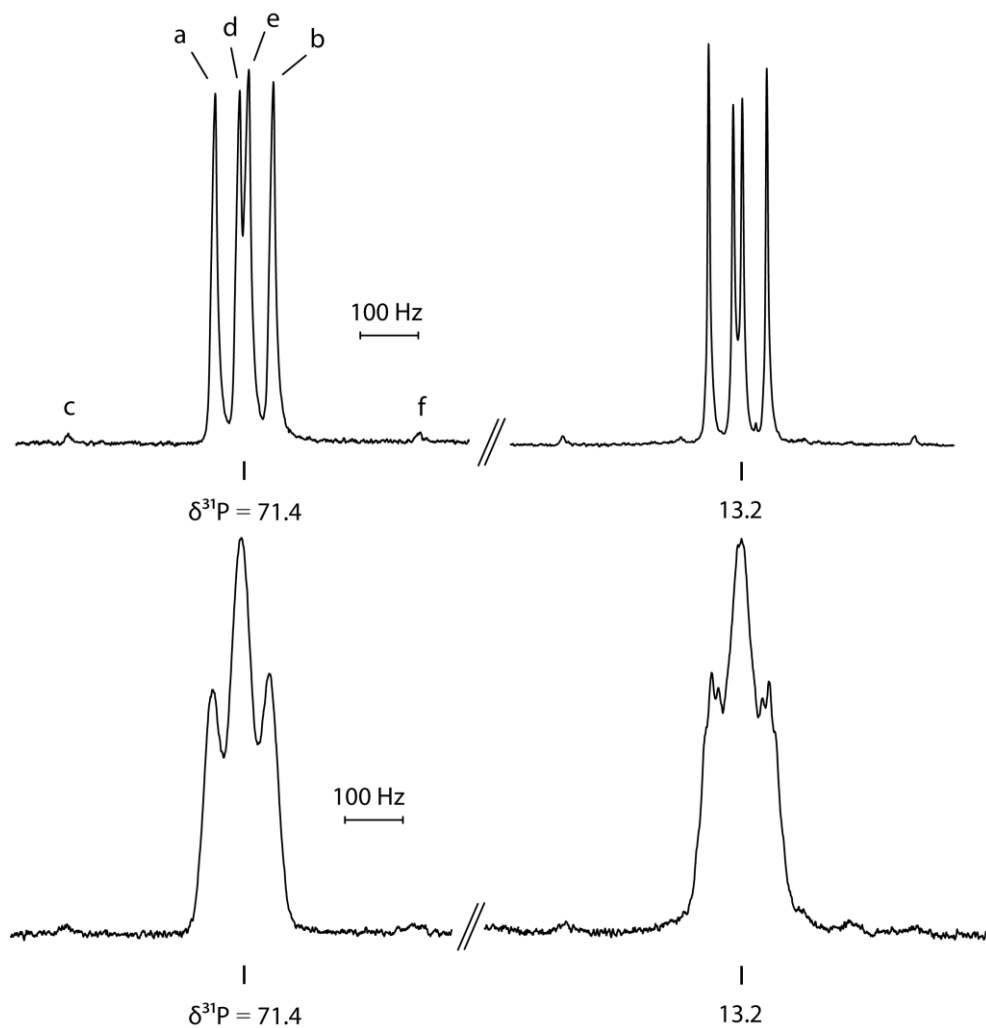
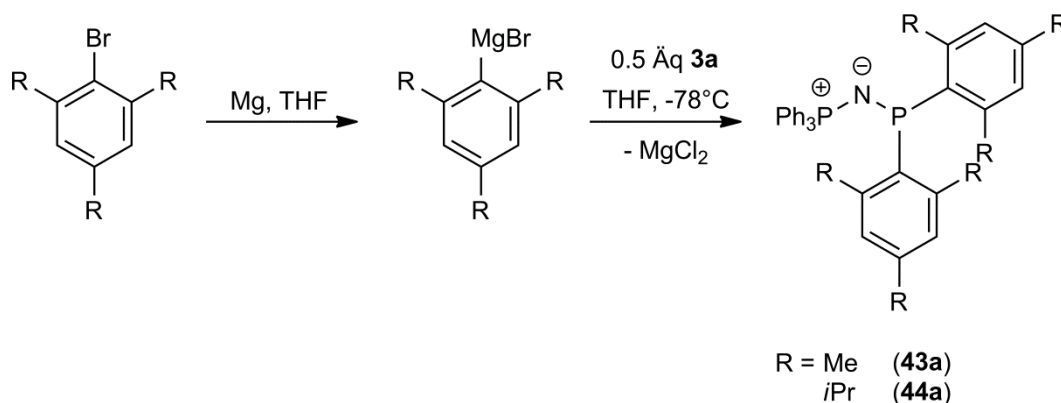


Abbildung 23: ^{31}P -NMR-Spektren von **42** (aufgenommen in THF). Oben: ^1H -entkoppeltes Spektrum; Unten: ^1H -gekoppeltes Spektrum.

2.5.4.3 Umsetzungen mit Aryl-Grignard-Reagenzien

Die Umsetzungen von **3a** mit zwei Äquivalenten 2,4,6-Trimethylphenylmagnesiumbromid bzw. 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenylmagnesiumbromid führen jeweils glatt zu den zweifach substituierten Reaktionsprodukten **43a** und **44a** (Schema 13). Die Grignard-Verbindungen selbst sind leicht aus den entsprechenden Bromiden erhältlich.^[73,74]



Schema 13: Reaktion von **3a** mit Aryl-Grignard-Reagenzien; Synthese von **43a** und **44a**.

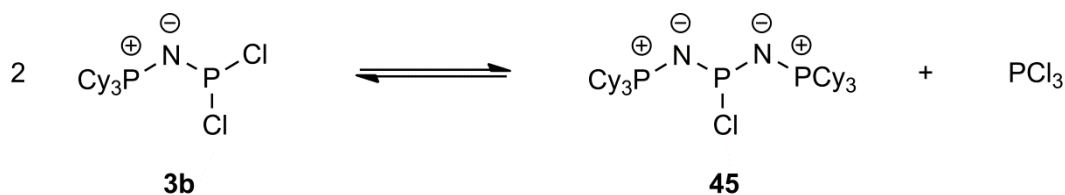
In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet man AB-Spinsysteme mit je zwei Dubletts bei chemischen Verschiebungen im Bereich von 14 und 40 ppm. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante hat einen Wert von 120.6 bzw. 127.4 Hz. Verglichen mit den NMR-Daten der literaturbekannten Verbindung $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (17.4 / 39.5 ppm; $^2J_{\text{PP}} = 103.5 \text{ Hz}$)^[75] zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung bei den chemischen Verschiebungen, die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sind bei **43a** und **44a** allerdings etwa 20 Hz größer.

Tabelle 19: ^{31}P -NMR-Daten von **43a** und **44a** (aufgenommen in THF); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	43a	44a
$\delta^{31}\text{P}$ -PPh ₃	13.6	14.7
-PR ₂	40.7	43.4
$^2J_{\text{PP}}$	127.4	120.6

2.5.5 Reaktion mit GaCl₃

Ziel der Umsetzungen von Iminophosphoranyldichlorphosphanen mit der Lewis-Säure GaCl₃ ist die Abstraktion eines Chloratoms und somit die Bildung von niederkoordinierten Phosphor-Verbindungen. Bei Umsetzungen des Dichlorphosphans **3b** mit GaCl₃ können, je nach verwendeter Stöchiometrie, verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet werden. Die Entstehung einiger dieser Produkte ist mit dem in Schema 14 dargestellten Gleichgewicht zu erklären. **3b** dismutiert dabei zu PCl₃ und zum Monochlorphosphan **45**.

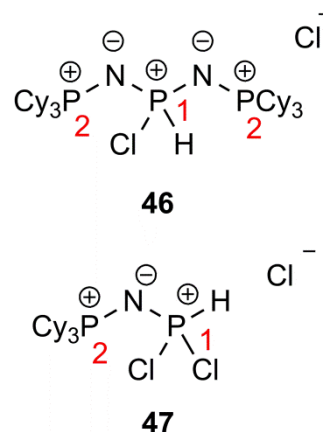


Schema 14: Gleichgewicht zwischen dem Dichlorphosphan **3b**, dem Monochlorphosphan **45** und PCl_3 .

Bei Verwendung eines Unterschusses an GaCl_3 (0.5 Äquivalente) kann in der Reaktionslösung hauptsächlich die Entstehung des HCl -Addukts von **45**, das Bis(tricyclohexyliminophosphoranyl)chlorphosphoniumchlorid (**46**) beobachtet werden. Die Bildung dieses Produktes und das Vorliegen von geringen Mengen PCl_3 in der Reaktionslösung deuten auf das in Schema 25 dargestellte Dismutierungsgleichgewicht hin. Als HCl -Quelle dient wahrscheinlich das GaCl_3 , welches Spuren von HCl enthielt. Des Weiteren enthält die Reaktionslösung auch geringe Anteile von $[\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{H})\text{Cl}_2][\text{Cl}]$ (**47**), dem HCl -Addukt von **3b**. Die Identifizierung der beiden Reaktionsprodukte erfolgte mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Das Hydrochlorid **46** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale eines A_2X -Spinsystems, das HCl -Addukt **47** die eines AX -Spinsystems. In den ^1H -gekoppelten Spektren spaltet das Signal bei hohem Feld jeweils deutlich in ein Dublett aus Triplets (**46**) bzw. Dublett aus Dubletts (**47**) auf. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen betragen 716.6 Hz (**46**) bzw. 730.7 Hz (**47**) und liegen somit in einem typischen Bereich für direkte P-H -Kopplungen.^[52] Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten beider Phosphoniumsalze sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

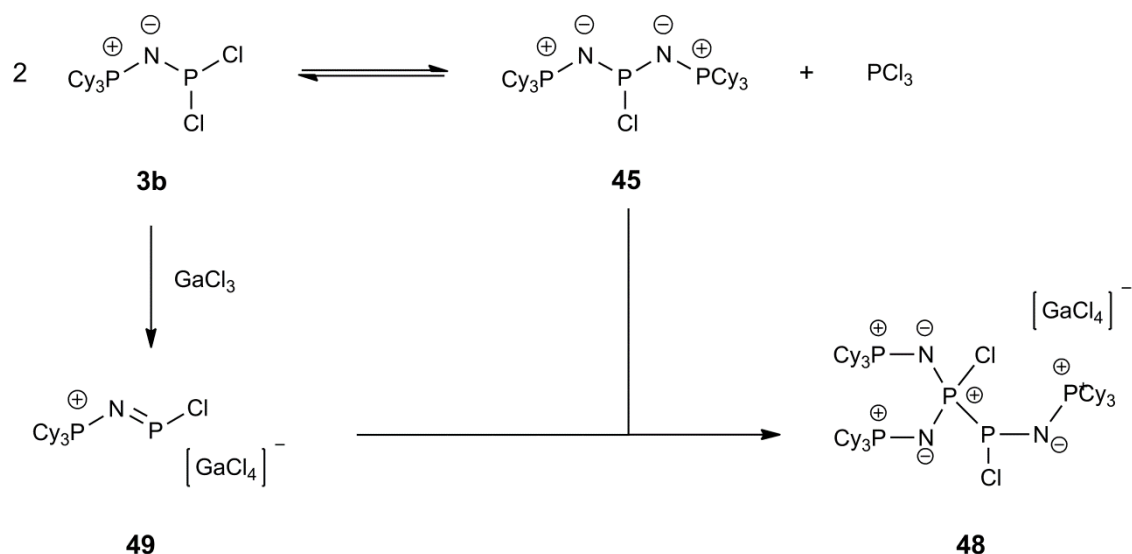
Tabelle 20: ^{31}P -NMR-Daten von **46** und **47** (aufgenommen in CH_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		46	47
$\delta^{31}\text{P}$	P1	-24.6 (t)	-22.1 (d)
	P2	41.2 (d)	43.7 (d)
$^2J_{\text{PP}}$		8.5	16.7
$^1J_{\text{PH}}$		716.6	730.7



Bei der äquimolaren Umsetzung von **3b** mit GaCl_3 können ebenfalls mehrere Produkte in der Reaktionslösung beobachtet und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zugeordnet werden. Die vorher beschriebenen HCl -Addukte **46** und **47** entstehen bei dieser Umsetzung jedoch nicht. Bei der Reaktion bildet sich als Hauptprodukt das Kation **48** (44%). Die Entstehung dieser Verbindung ist auf eine Reaktion des Dichlorphosphans **3b** mit GaCl_3 zurückzuführen, wobei sich intermediär nach Chlorid-Abstraktion durch die Lewis-Säure die Verbindung **49** bildet. **49** reagiert jedoch sofort mit dem im Gleichgewicht befindlichen Monochlorphosphan **45** unter Bildung von **48** weiter (Schema 15).

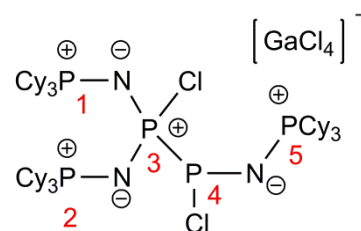
Die fünf Phosphorkerne in **48** bilden ein ABCDE-Spinsystem erster Ordnung. Die chemischen Verschiebungen sowie alle Kopplungskonstanten sind in Tabelle 21 zusammengefasst.



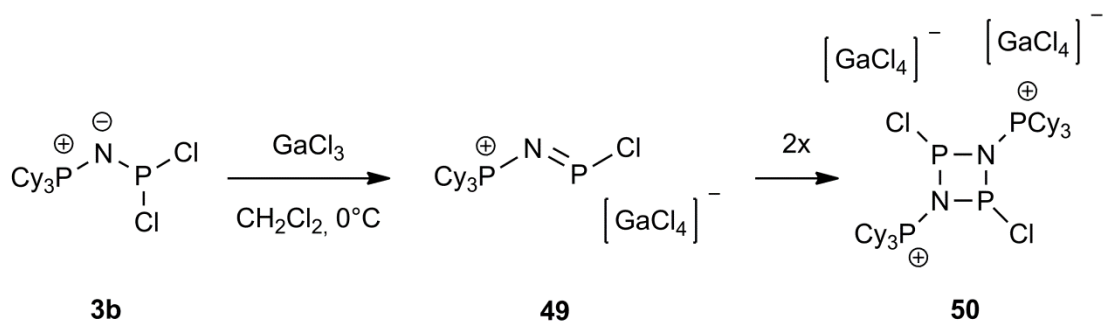
Schema 15: Umsetzung von **3b** mit GaCl_3 ; Bildung von **48**.

Tabelle 21: ^{31}P -NMR-Daten von **48** (aufgenommen in CH_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

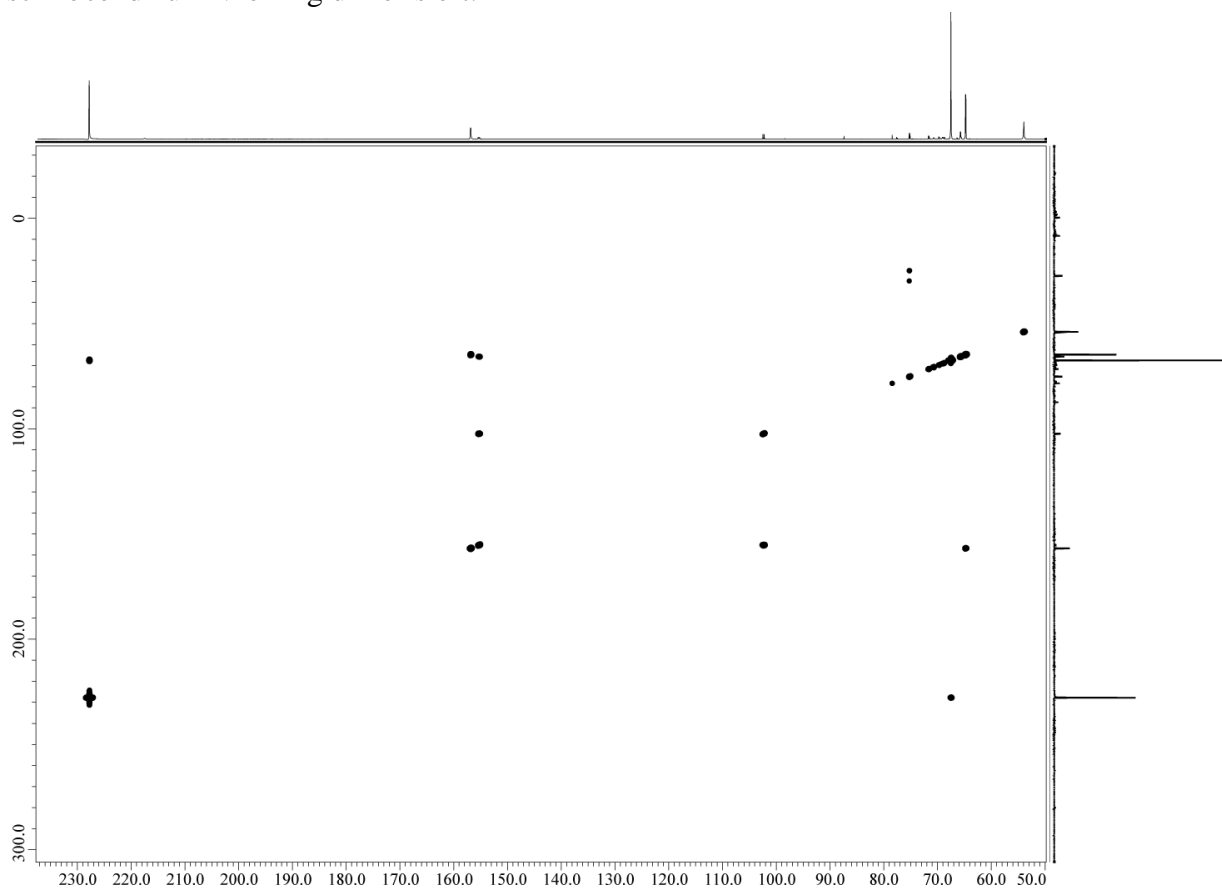
48					
$\delta^{31}\text{P}$	P1	43.6	(ddd)		
	P2	68.2	(dd)		
	P3	82.8	(d)		
	P4	2.0	(dddd)		
	P5	49.1	(ddd)		
$^1J_{\text{PP}}$	P3P4	225.1	$^3J_{\text{PP}}$	P3P5	3.1
$^2J_{\text{PP}}$	P4P5	67.8	$^3J_{\text{PP}}$	P1P4	28.6
$^2J_{\text{PP}}$	P1P3	6.2	$^3J_{\text{PP}}$	P2P4	25.8
$^2J_{\text{PP}}$	P2P3	9.4	$^5J_{\text{PP}}$	P1P5	1.5



Ein weiteres Reaktionsprodukt, welches bei der äquimolaren Umsetzung von **3b** mit GaCl_3 entsteht, liefert im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 69.8 ppm und einer Kopplungskonstante von 3.7 Hz. Ein dazu passendes Signal mit einer entsprechenden Kopplung kann allerdings nicht gefunden werden. Das $^{31}\text{P}, ^{31}\text{P}$ -COSY45-NMR-Spektrum (Abbildung 24) zeigt jedoch eine Kopplung dieses Triplett mit dem Signal bei 230.0 ppm, welches als sehr breites Singulett erscheint. Ein Strukturvorschlag für dieses Spinsystem ist das Diazadiphosphetidin **50**, welches aus einer Dimerisierung zweier Moleküle **49** entsteht. Zuerst reagiert das Dichlorphosphan **3b** mit GaCl_3 unter Chlorid-Abstraktion und der Bildung von **49**, welches anschließend zu **50** dimerisiert (Schema 16).


 Schema 16: Umsetzung von **3b** mit GaCl₃; Bildung von **50**.

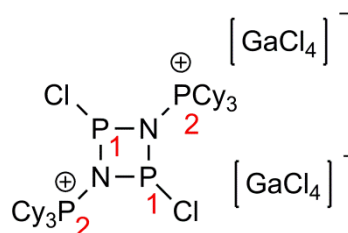
Die Bildung eines ähnlichen Dimers konnte auch von WOLF et al. beobachtet werden. Bei der Umsetzung des Iminophosphoranyldichlorphosphans (Me₂N)₃PNPCL₂ mit Trimethylsilyltriflat (CF₃SO₃SiMe₃) wird ebenfalls erst ein Chloratom der PCL₂-Verbindung unter Bildung eines Chlorphospheniumtrifalts abstrahiert, welches anschließend zum Vierring dimerisiert.^[31]


 Abbildung 24: ³¹P, ³¹P-COSY45-NMR-Spektrum der äquimolaren Umsetzung von **3b** mit GaCl₃.

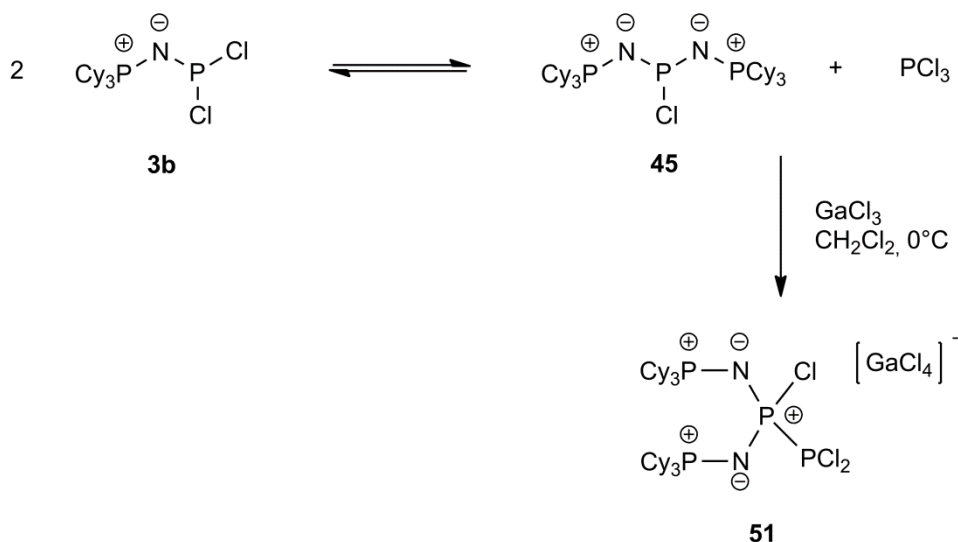
Die Phosphoratome in **50** sind paarweise isochron und isogam, so dass im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale zu erkennen sind. Die Phosphoratome der Iminophosphoranylsubstituenten können als Triplett bei einer chemischen Verschiebung von 69.8 ppm beobachtet werden. Das breite Singulett bei 230.0 ppm wird von den Phosphorkernen im Vierring hervorgerufen. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung ist mit 3.7 Hz sehr klein und daher beim Tieffeldsignal aufgrund der Breite des Signals nicht aufgelöst. Verglichen mit dem von WOLF et al. beschriebenen Diazadiphosphetidin (198.6 / 33.5 ppm, 20.6 Hz) zeigt sich bei **50** eine Tieffeldverschiebung beider Signale um etwa 35 ppm. Des Weiteren ist die geminale Kopplung bei **50** deutlich kleiner.

Tabelle 22: ^{31}P -NMR-Daten von **50** (aufgenommen in CH_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	50
$\delta^{31}\text{P}$ -P1	230.0 (bs)
-P2	69.8 (t)
$^2J_{\text{PP}}$	3.7



Ein drittes Reaktionsprodukt, das bei der äquimolaren Umsetzung von **3b** mit GaCl_3 in den ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet werden kann, stellt das Kation **51** dar. Dieses bildet sich durch die Reaktion des im Gleichgewicht vorliegenden Monochlorphosphans **45** und PCl_3 mit einem Äquivalent GaCl_3 (Schema 17).



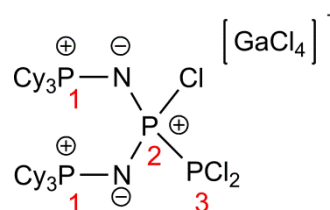
Schema 17: Umsetzung von **3b** mit GaCl_3 ; Bildung von **51**.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum kann für dieses Kation das Aufspaltungsmuster eines A_2MX -Spinsystems beobachtet werden. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von **51** sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Das Signal der Phosphoratome der Iminophosphoranylsubstituenten ist bei 39.8 ppm als Dublett von Dubletts zu finden. Die

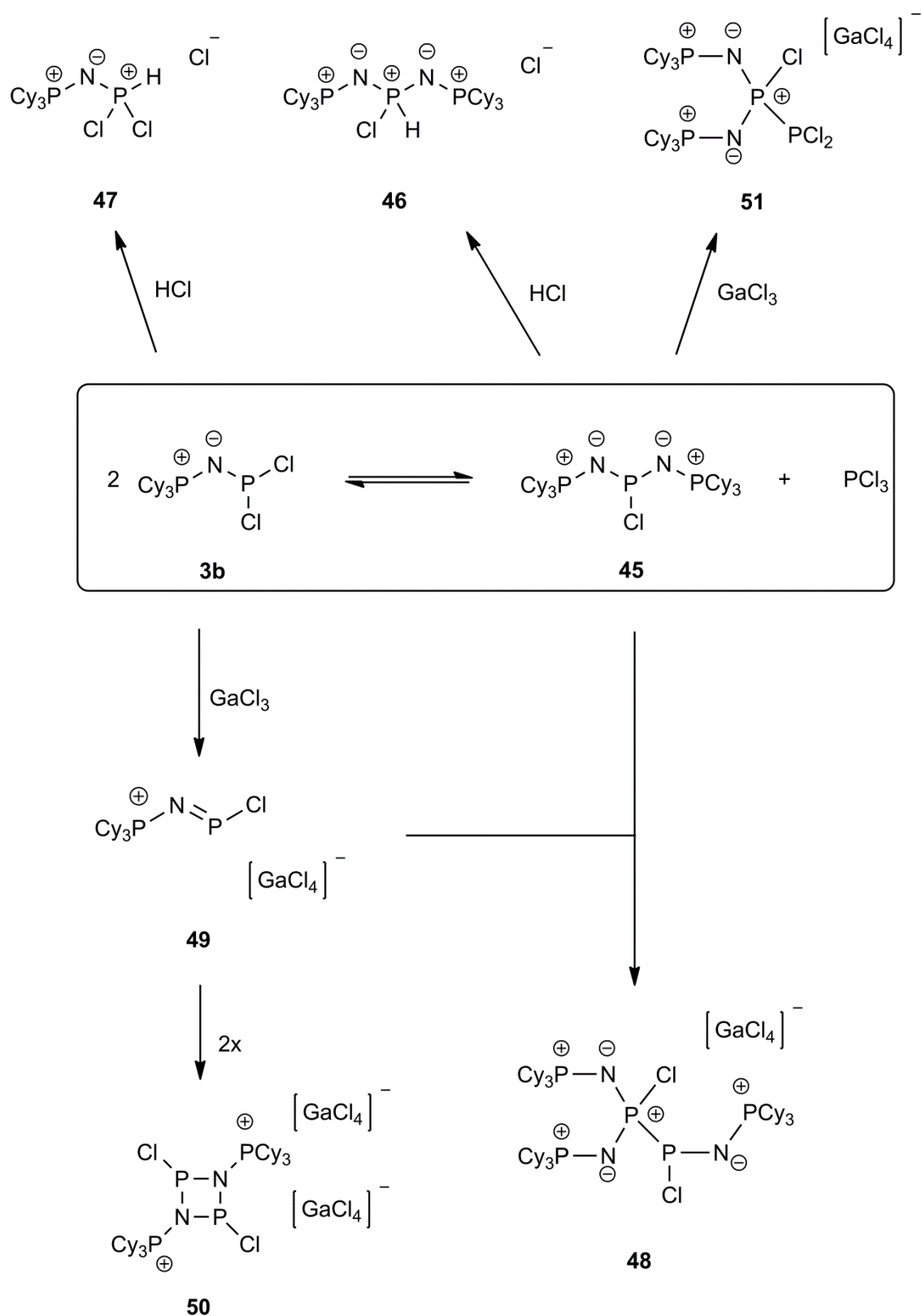
chemische Verschiebung steht damit in Einklang mit der der entsprechenden Phosphoratome im Dichlorphosphan **3b** (39.8 ppm). Die geminale Kopplung zum P2-Kern beträgt 35.8 Hz, die $^3J_{PP}$ -Kopplungskonstante zwischen P1 und P3 hat einen Wert von 2.9 Hz. Die Kopplung über zwei Bindungen zwischen P1 und P3 ist somit deutlich geringer als im Dichlorphosphan **3b** (118.0 Hz). Das Signal des Phosphonium-Phosphoratoms P2 ist im Hochfeld bei -11.3 ppm als Dublett von Triplets zu beobachten. Das dreifach koordinierte P3-Atom der PCl_2 -Gruppe erscheint dagegen erwartungsgemäß im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von 132.9 ppm. Das Signal dieses Phosphorkerns spaltet in ein Dublett auf, eine weitere Aufspaltung aufgrund der Kopplung zu den P1-Kernen (2.9 Hz) kann hier aufgrund der Signalverbreiterung nicht beobachtet werden. Die Kopplung zwischen den Phosphorkernen P2 und P3 beträgt 295.2 Hz und liegt somit in einem typischen Bereich für eine direkte P-P-Kopplung.^[52]

Tabelle 23: ^{31}P -NMR-Daten von **51** (aufgenommen in CH_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	51
$\delta^{31}P$ P1	39.8 (dd)
P2	-11.3 (dt)
P3	132.9 (d)
$^1J_{PP}$ P2P3	295.2
$^2J_{PP}$ P1P2	35.8
$^3J_{PP}$ P1P3	2.9

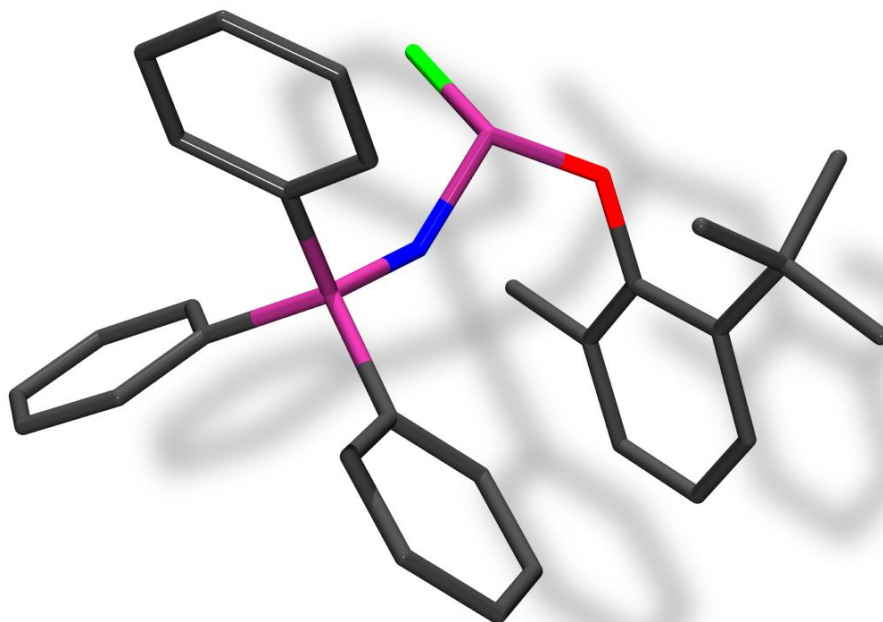


Bei Verwendung eines Überschusses $GaCl_3$ können keine neuen Verbindungen identifiziert werden. Es entstehen die gleichen beschriebenen Reaktionsprodukte wie bei der Verwendung eines Unterschusses an Lewis-Säure und der äquimolaren Umsetzungen, jedoch ändert sich die Produktverteilung. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Menge an eingesetztem $GaCl_3$ mit der Verteilung der Reaktionsprodukte ist jedoch nicht erkennbar. Vielmehr wird die Komplexität der Reaktion durch die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte deutlich. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass es sich bei der Umsetzung des Iminophosphoranyldichlorphosphans **3b** mit der Lewis-Säure $GaCl_3$ um eine komplexe Reaktion handelt, bei der viele verschiedene Reaktionsprodukte entstehen können. Das Schema 18 fasst noch einmal die möglichen Reaktionswege zusammen und zeigt die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte, welche bei den Umsetzungen entstehen können.



Schema 18: Umsetzung von **3b** mit GaCl_3 .

3 Iminophosphoranylmonochlorophosphane



3.1 Iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphane mit Alkoxy oder Aryloxygruppen $R_3PNP(Cl)(OR')$

3.1.1 Allgemeines

Iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphane, bei denen als dritter Substituent eine Alkoxy- oder Aryloxygruppe an das dreiwertige Phosphoratom gebunden ist, sind bisher in der Literatur wenig beschrieben. Die beiden einzigen Vertreter dieser Verbindungsklasse stellen die in Abbildung 25 gezeigten Verbindungen dar. Diese konnten in vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis KARAGHIOSOFF in Reaktionslösungen bei Umsetzungen von *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoranen mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methyl-phenoxydichlorphosphan beobachtet werden.^[35] Eine Isolierung in reiner Form erfolgte allerdings nicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten das Chlorphosphan **A** und zwei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse erstmals als Reinstanz isoliert werden und sowohl komplett NMR-spektroskopisch, als auch strukturell charakterisiert werden. Des Weiteren konnten erstmals auch Alkoxy-substituierte Vertreter in Reaktionslösungen beobachtet werden und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert und charakterisiert werden.

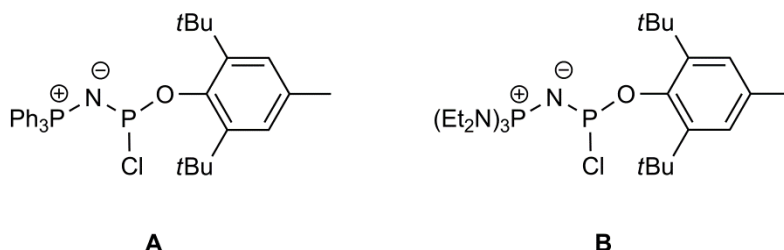
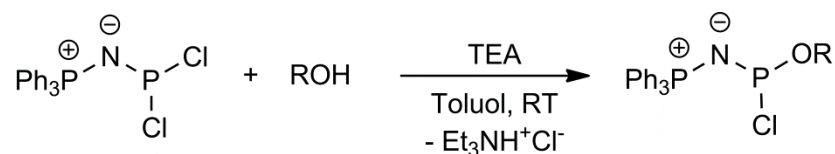


Abbildung 25: In früheren Arbeiten beschriebene Iminophosphoranylchlorphosphane mit Aryloxygruppen.

3.1.2 Synthese

Die Darstellung erfolgt nicht wie in den früheren Arbeiten über eine Reaktion der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane mit den entsprechenden Aryloxy- oder Alkoxydichlorphosphanen, sondern geht von Iminophosphoranyldichlorphosphanen aus. Diese reagieren, wie in Kapitel 2.5.3.1 beschrieben, mit Alkoholen unter Substitution eines Chloratoms (Schema 19). Die Umsetzung muss zwingend in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Triethylamin durchgeführt werden, um einer Spaltung der P–N–P-Brücke und unerwünschte Protonierungen durch entstehendes HCl zu vermeiden. Werden als Edukte 2,6-Di-*tert*-butylphenol oder 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol eingesetzt, so sind die Monochlorphosphane die einzigen Reaktionsprodukte, welche nach Umkristallisation als Reinstoffe erhalten werden können. Bei der Verwendung von Alkoholen mit weniger sperrigen Resten entstehen, wie in Kapitel 2.5.3.1 beschrieben,

auch bei einer äquimolaren Umsetzung neben den Chlorphosphanen meist auch die Reaktionsprodukte der zweifachen Substitution.

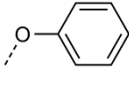
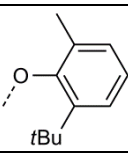
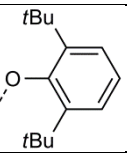
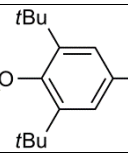
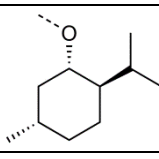
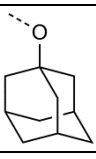


Schema 19: Synthese von Iminophosphoranylchlorphosphanen mit Aryloxy- oder Alkoxygruppen.

3.1.3 NMR-Spektroskopie

Die Monochlorphosphane zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die erwarteten zwei Dubletts für ein AB-Spinsystem. Das Signal des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms erscheint bei tiefem Feld im Bereich zwischen 169.5 und 186.7 ppm. Das Dublett des Phosphonium-Phosphoratoms ist bei hohem Feld bei etwa 10 ppm zu finden. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sind zum Teil sehr unterschiedlich. Bei der Phenoxy-substituierten Verbindung **13a** beispielsweise liegt eine sehr kleine Kopplung über zwei Bindungen vor (13.1 Hz), bei **15a** ist diese mit 60.5 Hz dagegen deutlich größer.

Tabelle 24: ^{31}P -NMR-Daten der Monochlorphosphane $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{OR})$ **13a-18a**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	13a ^{a)}	14a ^{b)}	15a ^{a)}	16a ^{b)}	17a ^{a)}	18a ^{a)}
OR =						
$\delta^{31}\text{P}$ -PPh ₃	11.7	11.2	11.4	11.4	10.3	10.3
-P(OR)	169.5	180.6	185.7	186.1	177.8	177.0
$^2J_{\text{PP}}$	13.1	46.5	60.5	59.4	(c)	33.0

a) aufgenommen in Toluol, b) aufgenommen in C₆D₆; c) nicht aufgelöst

3.1.4 Molekül- und Kristallstrukturen

3.1.4.1 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-2-tert-butyl-6-methylphenoxychlorphosphan (**14a**)

Die Verbindung **14a** ist das erste strukturell charakterisierte Iminophosphoranylsubstituierte Chlorphosphan mit einer Aryloxygruppe als dritten Substituenten am dreiwertigen Phosphoratom. Einkristalle von **14a**, die für eine Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung geeignet waren, wurden aus einer Lösung in Toluol erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 26 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und

-winkel finden sich in Tabelle 25. Die Koordination des $\sigma^{4\lambda^5}$ -Phosphoratoms P2 ist verzerrt tetraedrisch ($105.4(1)^\circ$ - $116.3(1)^\circ$). Das Phosphoratom P1 dagegen ist pyramidal koordiniert. Der Winkelbereich um dieses Atom erstreckt sich von $98.1(1)^\circ$ bis $103.7(1)^\circ$. Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von $130.6(2)^\circ$, es liegt somit eine gewinkelte Anordnung vor. Verglichen mit der PCl_2 -Verbindung **3a** ($141.4(1)^\circ$) ist der Winkel in **14a** damit um etwa 10° kleiner.^[35] Auch beim Vergleich der Konformationen in **14a** und im Dichlorphosphan **3a** zeigen sich deutliche Unterschiede. So führt der Austausch eines Chloratoms in **3a** durch die deutlich sperrigere Aryloxygruppe zu einer Änderung der Orientierung der Phosphangruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe (Abbildung 27). Die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom N1 haben Längen von $1.581(2)$ Å und $1.614(2)$ Å und liegen somit in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich und decken sich zudem mit den P–N-Bindungslängen in anderen Iminophosphoranylphosphanen.^[53] Die Bindungsabstände in den organischen Resten zeigen keine Besonderheiten. Auch die P–O-Bindungslänge liegt mit $1.660(2)$ Å in einem erwarteten Bereich für eine P–O-Einfachbindung.^[64] Der P–Cl-Abstand ist mit $2.182(1)$ Å erwartungsgemäß relativ lang. Verglichen mit den P–Cl-Bindungslängen in der PCl_2 -Verbindung **3a** ($2.136(1)$ Å und $2.144(1)$ Å)^[35] ist die Bindung in **14a** nochmal etwa 4 pm länger.

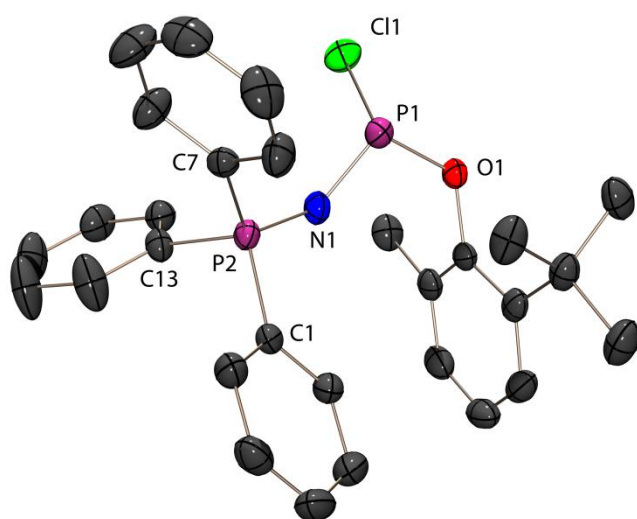


Abbildung 26: Molekülstruktur von **14a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

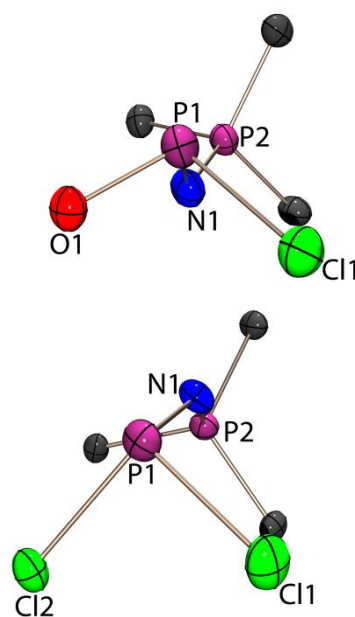


Abbildung 27: Konformation in **14a** (oben) im Vergleich zu der im Dichlorphosphan **3a**^[35] (unten); Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die P-gebundenen C-Atome der Phenylreste dargestellt thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 25: Ausgewählte Strukturparameter von **14a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.614(2)	P1–N1–P2	130.6(2)	C7–P2–N1–P1	6.6(2)
P2–N1	1.581(2)	N1–P1–O1	102.4(1)	C13–P2–N1–P1	128.5(2)
P1–Cl1	2.182(1)	N1–P1–Cl1	103.7(1)	C1–P2–N1–P1	–112.6(2)
P1–O1	1.660(2)	O1–P1–Cl1	98.1(1)	O1–P1–N1–P2	147.9(2)
O1–C19	1.408(3)	N1–P2–C1	109.4(1)	Cl1–P1–N1–P2	–110.5(2)
P2–C1	1.807(2)	N1–P2–C7	116.3(1)	N1–P1–O1–C19	–14.9(2)
P2–C7	1.798(3)	N1–P2–C13	110.0(1)	Cl1–P1–O1–C19	–121.0(2)
P2–C13	1.802(3)	C7–P2–C13	107.1(1)		
C1–C2	1.400(4)	C7–P2–C1	105.4(1)		
C19–C20	1.407(4)	C13–P2–C1	108.3(1)		
		P1–O1–C19	125.1(2)		

3.1.4.2 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-2,6-di-*tert*-butylphenoxychlorphosphan (**15a**)

Einkristalle von dem iminophosphoranyl-substituierten Chlorphosphan **15a**, welches verglichen mit **14a** anstatt einer Methylgruppe eine weitere *tert*-Butylgruppe in *ortho*-Position des Aryloxy-Substituenten aufweist, konnten aus einer Toluollösung bei –25°C erhalten werden. Das Chlorphosphan kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle.

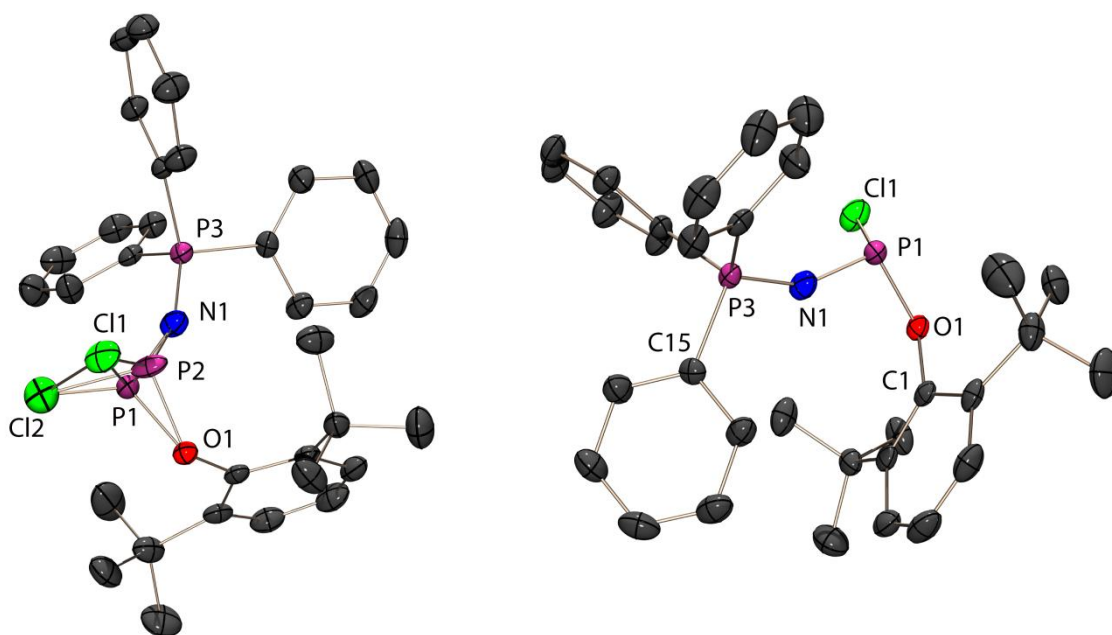


Abbildung 28: Molekülstruktur von **15a** im Kristall; Asymmetrische Einheit mit Fehlordnung (links), Darstellung nur einer Splitlage (rechts); Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül (Abbildung 28) und zeigt eine Fehlordnung des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphor- und des Chloratoms. Diese sind jeweils fehlgeordnet auf zwei Positionen. Das Phosphoratom P1 und das Chloratom Cl1 sind zu

68.5 % besetzt, P2 und Cl2 zu 31.5 %. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die Koordination der Phosphoratome ist erwartungsgemäß tetraedrisch verzerrt für P3 und pyramidal für das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1 bzw. P2. Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $150.4(2)^\circ$ (P1–N1–P3) bzw. $151.0(2)^\circ$ (P2–N1–P3) und ist damit deutlich größer als der entsprechende Winkel in **14a** ($130.6(2)^\circ$). Die Konformation der Phosphangruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe entspricht der in **14a**. Die P–N-Bindungen sind im Vergleich zu denen in **14a** etwas kürzer, was durch die Fehlordnung hervorgerufen werden könnte. Der P–Cl-Atomabstand liegt im erwarteten Bereich, ist jedoch auch etwas kürzer als der entsprechende Abstand in **14a**. Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 29 dargestellt und zeigt die 16 einzelnen Moleküle in der Elementarzelle. Die Moleküle ordnen sich entlang der *a*-Achse alternierend in Ketten an und stapeln sich entlang der *c*-Achse.

Tabelle 26: Ausgewählte Strukturparameter von **15a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P3–N1	1.564(2)	P1–N1–P3	150.4(2)	C15–P3–N1–P1	–160.3(3)
P2–N1	1.558(3)	P2–N1–P3	151.0(2)	C15–P3–N1–P2	129.4(4)
P1–N1	1.556(2)	N1–P1–Cl1	106.9(1)	O1–P1–N1–P3	167.9(3)
P1–Cl1	2.141(2)	O1–P1–Cl1	90.7(1)	O1–P2–N1–P3	–170.6(3)
P2–Cl2	2.099(4)	N1–P1–O1	104.5(1)	Cl1–P1–N1–P3	–96.8(3)
P2–O1	1.683(3)	N1–P2–Cl2	109.5(2)	Cl2–P2–N1–P3	84.1(4)
P1–O1	1.676(2)	O1–P2–Cl2	99.2(2)	Cl2–P2–O1–C1	126.3(2)
P3–C15	1.798(2)	N1–P2–O1	104.1(2)	N1–P1–O1–C1	–49.6(2)
P3–C27	1.808(2)	N1–P3–C15	109.5(1)	N1–P2–O1–C1	13.4(3)
P3–C21	1.816(2)	N1–P3–C27	114.3(1)	Cl1–P1–O1–C1	–157.3(2)
O1–C1	1.399(3)	N1–P3–C21	113.0(1)		
C1–C2	1.414(3)	C15–P3–C27	105.4(1)		
C15–C16	1.403(4)	C15–P3–C21	106.7(1)		
		C27–P3–C21	107.5(1)		
		P1–O1–C1	118.6(1)		
		P2–O1–C1	128.5(2)		

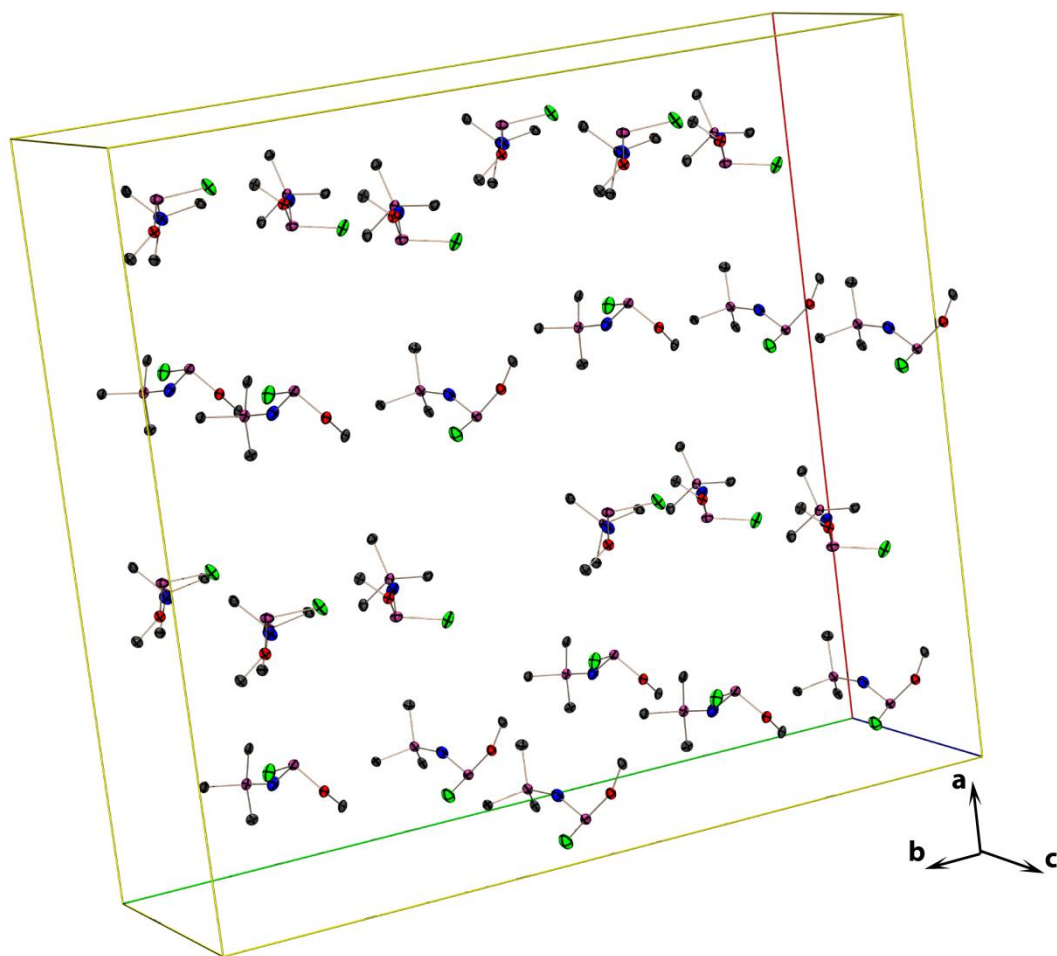


Abbildung 29: Kristallstruktur von **15a**; Elementarzelle; Darstellung jeweils nur einer Splitlage; aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur das P-gebundene C-Atom der Phenylreste und das O-gebundene C-Atom der Aryloxyreste dargestellt; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.1.4.3 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxychlorphosphan (**16a**)

Das Chlorphosphan **16a** unterscheidet sich von **15a** durch eine zusätzliche Methylgruppe in *para*-Position des Aryloxy-Substituenten. Auch von dieser Verbindung konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle nach Umkristallisation aus Acetonitril gewonnen und die Molekülstruktur aufgeklärt werden. Das Chlorphosphan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 30 dargestellt. Bei einer *tert*-Butylgruppe ist eine Fehlordnung von zwei Methylgruppen zu erkennen. Dabei liegen die Kohlenstoffatome der zwei Methylgruppen (C51 und C52) auf je zwei unterschiedlichen Positionen, welche zu 67 % (C51a, C52a) und 33 % (C51b, C52b) besetzt sind. Ausgewählte Strukturparameter finden sich in Tabelle 27. Die Bindungslängen und -winkel liegen alle im erwarteten Bereich und stehen im Einklang mit denen der Verbindungen **14a**. Die Packung der

Moleküle im Kristall ist in Abbildung 31 dargestellt. Dabei erkennt man eine Anordnung der einzelnen Moleküle in Stapeln entlang der *a*-Achse.

Beim Vergleich der Strukturdaten der drei Chlorphosphane **14a**, **15a** und **16a** zeigt sich, dass sowohl die Bindungslängen als auch die –winkel in **14a** und **16a** nahezu identisch sind. **15a** nimmt eine leichte Sonderstellung ein, was durch die vorhandene Fehlordnung des Phosphor- und des Chloratoms in der Struktur hervorgerufen werden könnte. Die Abstände zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom in **15a** sind etwas kürzer als in **14a** und **16a** und vor allem ist der P–N–P-Bindungswinkel in **15a** deutlich größer.

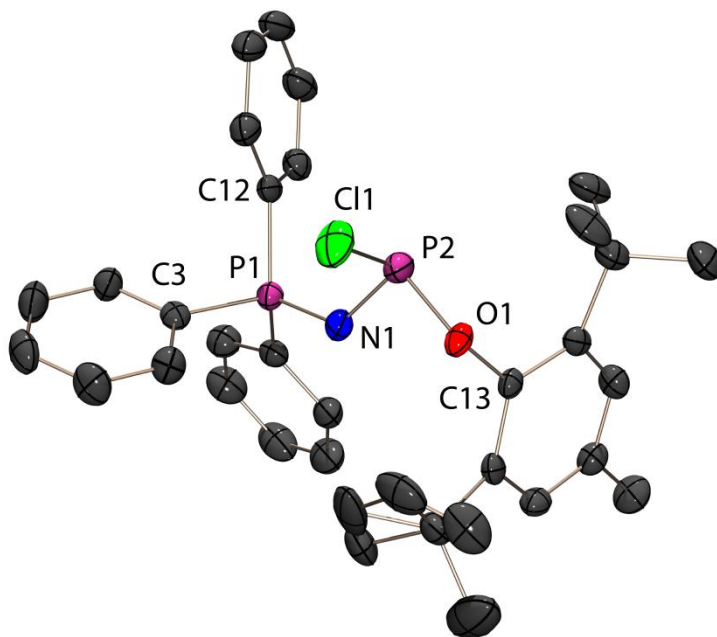


Abbildung 30: Molekülstruktur von **16a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 27: Ausgewählte Strukturparameter von **16a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.576(2)	P1–N1–P2	128.3(2)	C3–P1–N1–P2	–104.3(2)
P2–N1	1.607(3)	N1–P2–O1	102.9(1)	C16–P1–N1–P2	137.9(2)
P2–Cl1	2.150(2)	N1–P2–Cl1	104.4(1)	C12–P1–N1–P2	15.7(3)
P2–O1	1.658(2)	O1–P2–Cl1	90.8(1)	O1–P2–N1–P1	178.5(2)
O1–C13	1.400(3)	N1–P1–C3	111.0(2)	Cl1–P2–N1–P1	84.3(2)
P1–C3	1.805(3)	N1–P1–C16	108.9(1)	N1–P2–O1–C13	69.6(2)
P1–C12	1.810(3)	N1–P1–C12	115.6(1)	Cl1–P2–O1–C13	174.6(2)
P1–C16	1.806(3)	C3–P1–C16	107.2(1)		
C3–C9	1.390(4)	C3–P1–C12	105.4(1)		
C13–C10	1.415(4)	C16–P1–C12	108.4(2)		
		P2–O1–C13	117.0(2)		

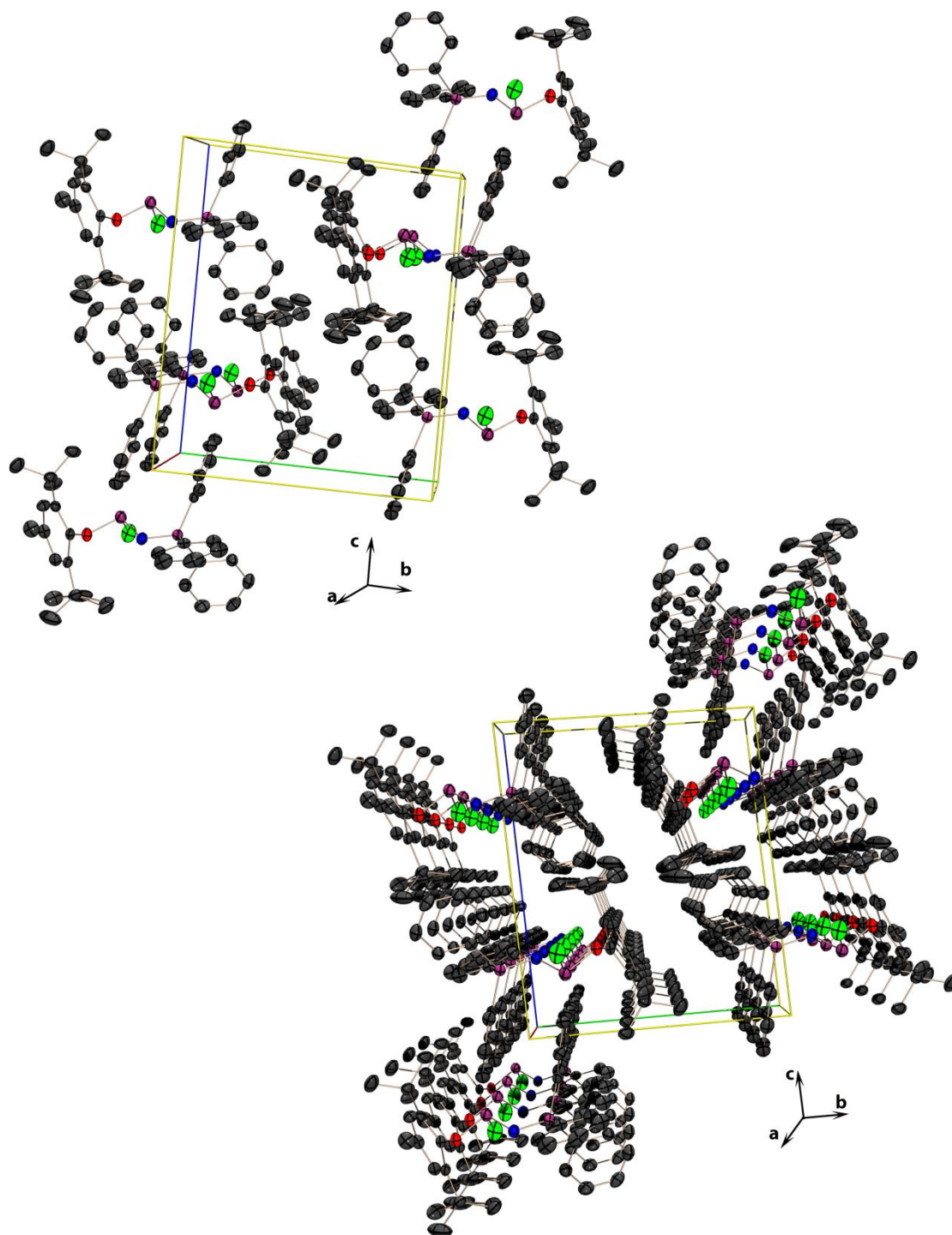


Abbildung 31: Kristallstruktur von **16a**; links: Elementarzelle; rechts: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse. Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.2 Iminophosphoranylaminochlorphosphane

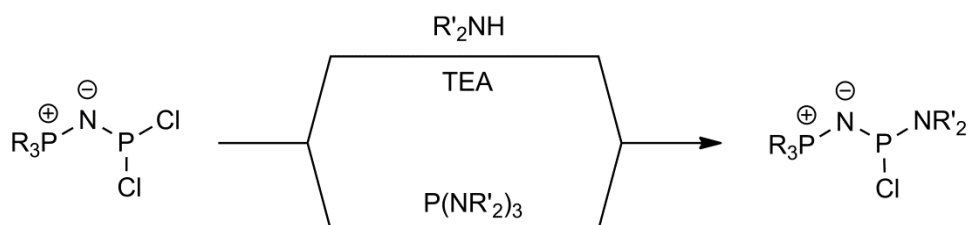
$R_3PNP(Cl)(NR'_2)$

3.2.1 Allgemeines

Iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphane, bei denen als dritter Substituent eine Aminogruppe an das dreiwertige Phosphoratom gebunden ist, sind, wie die Chlorphosphane mit Alkoxy- oder Aryloxygruppe, bisher in der Literatur wenig beschrieben. Lediglich drei Verbindungen dieses Typs sind in der Literatur erwähnt. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, $(Me_2N)_3PNP(Cl)(NMe_2)$, konnte 1984 von KIRSANOV et. al durch die Reaktion des *N*-Trimethylsilyliminophosphorans **1e** mit Dimethylamino-dichlorphosphan synthetisiert werden.^[30] $Ph_3PNP(Cl)(NEt_2)$ (**27a**) stellt die zweite literaturbekannte Verbindung dieser Art dar und konnte von RIESEL et al. 1990 durch die Reaktion von Et_2NPCl_2 mit PPh_3 und TMS-Azid hergestellt, aber nur durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.^[33] Schließlich konnte das Chlorphosphan $Ph_3PNP(Cl)(NMe_2)$ durch die Reaktion von **1a** mit Dimethylaminodichlorphosphan kürzlich durch Arbeiten in unserer Gruppe erfolgreich hergestellt und hinreichend charakterisiert werden.^[35] Letzteres Chlorphosphan stellt bis heute auch das einzige Iminophosphoranylaminochlorphosphan dar, welches mittels einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit konnten einige Iminophosphoranylaminochlorphosphane hergestellt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Zudem konnten die Chlorphosphane $Cy_3PNP(Cl)(NEt_2)$ (**27b**) und $Cy_3PNP(Cl)(NMe_2)$ (**52b**) als Reinsubstanzen isoliert und auch strukturell charakterisiert werden.

3.2.2 Synthese

Die Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Iminophosphoranyl-substituierten Aminochlorphosphane erfolgt ausgehend von den Iminophosphoranyldichlorphosphanen. Diese können, wie in Kapitel 2.5.3.2 beschrieben, mit sekundären Aminen umgesetzt werden oder reagieren mit Triaminophosphanen zu den gewünschten Reaktionsprodukten.



Schema 20: Synthesemöglichkeiten für Iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphane mit Aminogruppen.

Ersterer Reaktionsweg hat den Nachteil, dass nur bei Verwendung von sperrigen Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin die gewünschten Monochlorphosphate erhalten werden. Bei Verwendung von weniger sperrigen Aminen liegen meist Gemische aus Mono- und Disubstitution vor. Daher konnten die meisten Monochlorphosphate, die über die Reaktion der Dichlorphosphate mit Aminen erhalten wurden nur in der Reaktionslösung beobachtet werden, eine Isolierung war nicht möglich. Mit der zweiten Synthesevariante hingegen lassen sich auch Monochlorphosphate mit kleinen Resten am Aminostickstoffatom, beispielsweise Methyl- oder Ethylgruppen, synthetisieren. So konnten durch die Reaktion von **3b** mit Tris(diethylamino)- und Tris(dimethylamino)-phosphan die bisher nicht bekannten Monochlorphosphate **27b** und **52b** hergestellt und als Reinsubstanzen isoliert werden. In Abbildung 32 sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Iminophosphoranylaminochlorphosphate dargestellt. **28a-30a** wurden über die Reaktion von **3a** mit den entsprechenden Aminen dargestellt, konnten jedoch nicht isoliert und deshalb nur über ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. **27b** und **52b** dagegen wurden über den zweiten Reaktionsweg hergestellt und konnten als Reinsubstanzen isoliert und eingehend charakterisiert werden.

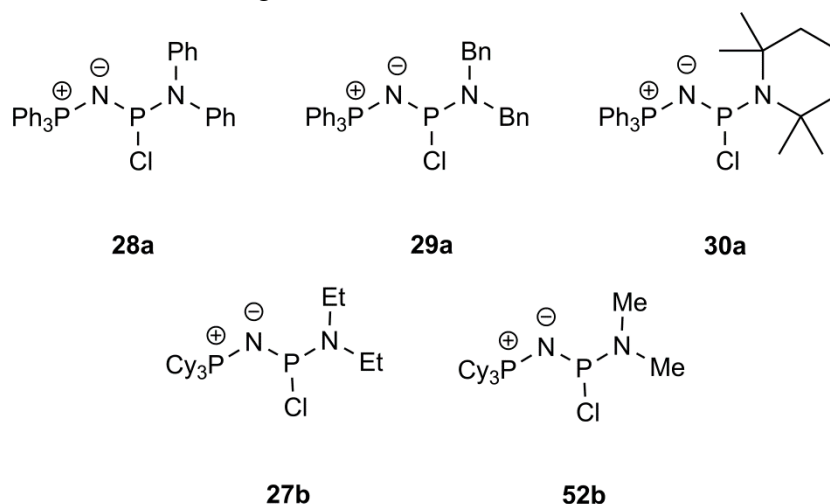


Abbildung 32: Hergestellte Iminophosphoranylaminochlorphosphate.

3.2.3 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphoranylaminochlorphosphate sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Chlorphosphate zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die erwarteten zwei Dubletts für ein AB-Spinsystem. Das Signal des Phosphonium-Phosphoratoms erscheint bei hohem Feld zwischen 13.2 und 33.6 ppm, das Dublett des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms dagegen erwartungsgemäß bei tiefem Feld, im Bereich zwischen 159.5 und 187.3 ppm. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sind zum Teil sehr unterschiedlich, was auf die unterschiedlichen Substituenten sowohl am Aminostickstoffatom, als auch am Phosphonium-Phosphoratom zurückzuführen ist.

Tabelle 28: ^{31}P -NMR-Daten der Monochlorphosphane **28a-30a** und **27b-52b**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		28a ^{a)}	29a ^{a)}	30a ^{a)}	27b ^{b)}	52b ^{a)}
$\delta^{31}\text{P}$	$-\text{PR}_3$	13.2	13.5	13.4	33.6	33.5
	$-\text{P}(\text{NR}^{\epsilon}_2)(\text{Cl})$	159.5	176.3	187.7	189.0	187.3
$^2J_{\text{PP}}$		69.4	71.5	111.5	30.8	32.2

a) aufgenommen in Toluol, b) aufgenommen in C_6D_6

3.2.4 Molekül- und Kristallstrukturen

3.2.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldiethylaminochlorphosphan (**27b**)

Farblose Einkristalle von $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$ (**27b**) die für eine Strukturbestimmung mittels Röntgenbeugung geeignet waren, konnten nach Umkristallisation aus Toluol erhalten werden. Das Chlorphosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ohne Einschluss von Lösemittelmolekülen. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 33 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 29 angegeben.

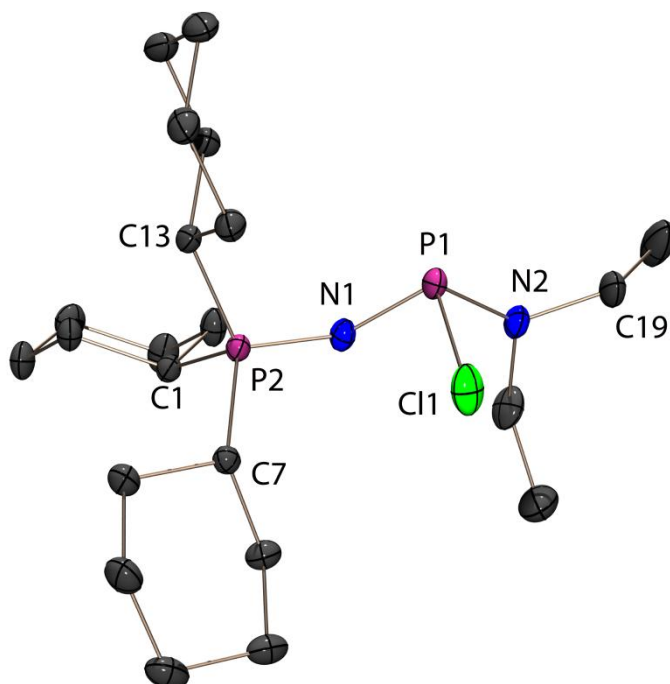


Abbildung 33: Molekülstruktur von **27b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 29: Ausgewählte Strukturparameter von **27b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.612(2)	P1–N1–P2	132.0(1)	P2–N1–P1–N2	168.2(1)
P2–N1	1.591(2)	C11–P1–N1	101.8(1)	P2–N1–P1–C11	64.8(1)
P1–N2	1.668(2)	C11–P1–N2	100.2(1)	C1–P2–N1–P1	159.4(1)
P1–C11	2.333(1)	N1–P1–N2	102.6(1)	N1–P1–N2–C19	–177.6(1)
P2–C1	1.841(2)	N1–P2–C1	107.7(1)	N1–P1–N2–C21	–22.4(2)
P2–C7	1.828(2)	N1–P2–C7	110.4(1)		
P2–C13	1.832(2)	N1–P2–C13	114.8(1)		
N2–C19	1.475(3)	C1–P2–C7	108.3(1)		
N2–C21	1.468(3)	C1–P2–C13	108.7(1)		
C1–C2	1.540(3)	C7–P2–C13	106.8(1)		
		P1–N2–C19	114.7(1)		
		P1–N2–C21	124.3(1)		
		C19–N2–C21	116.5(2)		

Das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom P2 ist verzerrt tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert. Die Winkel um dieses Atom liegen zwischen $106.8(1)^\circ$ und $114.8(1)^\circ$. Das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1 dagegen weist eine pyramidale Koordination auf, der Winkelbereich erstreckt sich von $100.2(1)^\circ$ bis $102.6(1)^\circ$. Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $132.0(1)^\circ$ und entspricht damit weitgehend dem entsprechenden Winkel in dem bisher einzigen strukturell charakterisierten Iminophosphoranylaminochlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ ($129.6(1)^\circ$).^[35] Verglichen mit der PCl_2 -Verbindung **3b** ($151.1(1)^\circ$) ist der Winkel um etwa 20° kleiner. Beim Vergleich der Orientierung der $-\text{P}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$ -Gruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe mit derer der $-\text{PCl}_2$ -Gruppe in **3b** zeigt sich eine Drehung um etwa 90° gegen den Uhrzeigersinn.

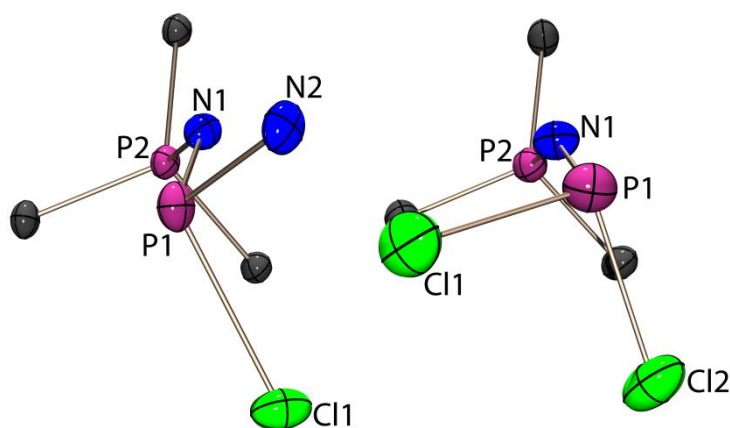


Abbildung 34: Vergleich der Orientierung der $-\text{P}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$ -Gruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe in **27b** (links) mit der der $-\text{PCl}_2$ -Gruppe im Dichlorphosphan **3b** (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die P-gebundenen C-Atome der Cyclohexylreste dargestellt; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die P–N-Bindungslängen betragen 1.591(2) Å und 1.612(2) Å und liegen somit in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich und stehen auch in Einklang mit den P–N-Bindungslängen in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ (1.572(2) Å / 1.617(2) Å). Die P–C-Atomabstände betragen etwa 1.83 Å und entsprechen damit einer P–C-Einfachbindung (1.84 Å).^[76]

Auffallend in der Struktur von **27b** ist die mit 2.333(1) Å sehr lange P–Cl-Bindung. Damit ist diese Bindung nochmal etwa 2 pm länger als die entsprechende Bindung in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ (**A**, Abbildung 35), welche bisher mit 2.316(1) Å die längste P–Cl-Bindung in einem azyklischen Chlorphosphan darstellte.^[35] Verglichen mit dem Ylidylchlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{Ph})\text{P}(\text{Me})\text{Cl}$ (**B**), welches von SCHMIDPETER et al. strukturell charakterisiert wurde und eine P–Cl-Bindungslänge von 2.262(1) Å aufweist, ist die Bindung in **27b** etwa 7 pm länger. Längere P–Cl-Bindungen als in **27b** können nur für das Diazaphospholan **C** (2.425(4) Å)^[77] oder in den Diazaphospholen **D** (2.354(1) Å – 2.692(4) Å)^[78] beobachtet werden.

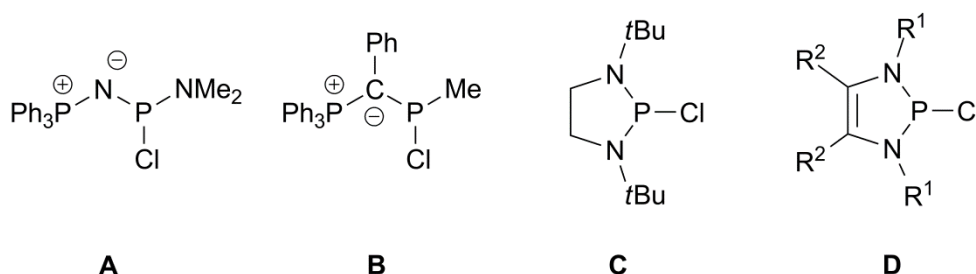


Abbildung 35: Literaturbekannte Monochlorphosphane zum Vergleich der P–Cl-Bindungslängen. **A**: 2.316(1) Å; **B**: 2.262(1) Å; **C**: 2.425(4) Å; **D**: 2.354(1) Å – 2.692(4) Å.

Verantwortlich für die sehr lange P–Cl-Bindung in **27b** sind die elektronenschiebenden Eigenschaften der Substituenten am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom, im Speziellen die Fähigkeit dieser Gruppen zur negativen Hyperkonjugation. Dabei wird Elektronendichte des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms der Iminophosphoranylgruppe bzw. der Aminogruppe in das antibindende σ^* -orbital der P–Cl-Bindung doniert.^[58] Die P–Cl-Bindung ist somit destabilisiert und folglich verlängert. Diese elektronische Wechselwirkung ist besonders effektiv aufgrund der fast parallelen Orientierung der p_z -Orbitale der Stickstoffatome und der P–Cl-Bindung. Die Destabilisierung durch negative Hyperkonjugation führt, wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, auch bei den Iminophosphoranyldichlorphosphanen **3b** und **3c** zu verlängerten P–Cl-Bindungen. In **27b** ist allerdings, durch die zusätzliche elektronenschiebende Aminogruppe, die entsprechende Bindung nochmal deutlich verlängert.

3.2.4.2 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldimethylamino-chlorphosphan (**52b**)

Nach Umkristallisation aus Dichlormethan konnten farblose Einkristalle von $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ **52b**, einem weiteren iminophosphoranyl-substituierten Amino-chlorphosphan, erhalten und die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Verbindung unterscheidet sich zu **27b** durch den Austausch der Diethylaminogruppe durch eine Dimethylaminogruppe. Das Chlorphosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen (Abbildung 36). Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 30 entnommen werden. Das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom P2 bzw. P4 ist verzerrt tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert. Die Winkel um dieses Atom liegen zwischen $105.5(1)^\circ$ und $115.3(1)^\circ$. Das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1 bzw. P3 dagegen weist eine pyramidale Koordination auf, der Winkelbereich erstreckt sich von $97.8(1)^\circ$ bis $103.2(1)^\circ$. Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $132.6(1)^\circ$ bzw. $131.7(1)^\circ$ und steht damit in Einklang mit den entsprechenden Winkeln in **27b** ($132.0(1)^\circ$) und $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ ($129.6(1)^\circ$). Die P–N- wie auch die P–C-Bindungen liegen im erwarteten Bereich und entsprechen weitgehend denen in **27b**. Der P–Cl-Atomabstand ist erwartungsgemäß sehr lang, wenngleich etwas kürzer als in **27b**. Die Bindung hat eine Länge von $2.301(1) \text{ \AA}$ bzw. $2.317(1) \text{ \AA}$ und ist damit 1.6 bzw. 3.2 pm kürzer als die entsprechende Bindung in **27b**. Die längere P–Cl-Bindung in **52b** entspricht aber sehr gut der in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ ($2.316(1) \text{ \AA}$), in welchem auch eine Dimethylaminogruppe an das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom gebunden ist.

Beim Vergleich der P–Cl-Bindungslänge in **52b** mit der in $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ ($2.180(4) \text{ \AA}$)^[79,80] wird der Einfluss der Iminophosphoranylgruppe und deren stark elektronenschiebende Eigenschaft deutlich. Der Austausch einer der beiden Dimethylaminogruppen durch eine Iminophosphoranylgruppe hat eine Verlängerung der P–Cl-Bindung um 13.7 pm zur Folge. Dies deutet darauf hin, dass eine Iminophosphoranylgruppe deutlich stärker elektronenschiebende Eigenschaften besitzt und stärker zur negativen Hyperkonjugation beiträgt als eine Aminogruppe.

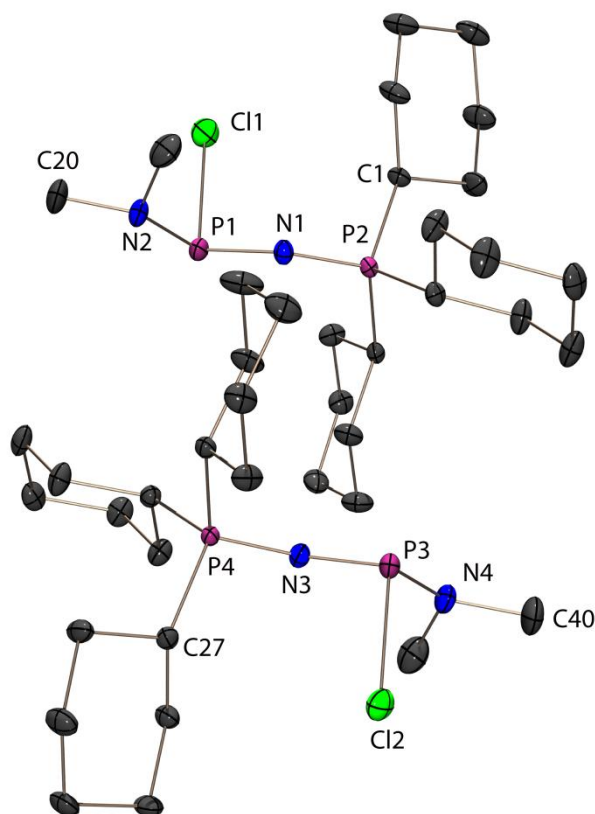


Abbildung 36: Molekülstruktur von **52b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 30: Ausgewählte Strukturparameter von **52b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.605(2)	P1–N1–P2	132.6(1)	P2–N1–P1–N2	–170.3(2)
P3–N3	1.602(2)	P3–N3–P4	131.7(1)	P4–N3–P3–N4	172.2(2)
P2–N1	1.593(2)	Cl1–P1–N1	103.2(1)	P2–N1–P1–Cl1	–68.3(2)
P4–N3	1.595(2)	Cl2–P3–N3	102.3(1)	P4–N3–P3–Cl2	71.1(2)
P1–N2	1.670(3)	Cl1–P1–N2	98.4(1)	C1–P2–N1–P1	72.9(2)
P3–N4	1.675(3)	Cl2–P3–N4	97.8(1)	C27–P4–N3–P3	–76.4(2)
P2–C1	1.825(3)	N1–P1–N2	102.9(1)	N1–P1–N2–C19	33.0(3)
P1–Cl1	2.301(1)	N3–P3–N4	102.8(1)	N3–P3–N4–C39	–36.1(3)
P3–Cl2	2.317(1)	N1–P2–C1	110.2(1)		
P4–C21	1.832(3)	N3–P4–C27	109.6(1)		
P2–C7	1.828(3)	N1–P2–C7	115.2(1)		
P4–C27	1.832(3)	N3–P4–C21	115.3(1)		
P2–C13	1.834(3)	N1–P2–C13	106.1(1)		
P4–C33	1.830(3)	N3–P4–C33	105.8(1)		
N2–C19	1.456(4)	C1–P2–C7	105.5(1)		
N4–C39	1.444(4)	C21–P4–C27	105.8(1)		
N2–C20	1.470(4)	C1–P2–C13	114.2(1)		
N4–C40	1.474(5)	C27–P4–C33	114.0(1)		
C1–C2	1.537(4)	C7–P2–C13	105.7(1)		
C33–C34	1.537(4)	C21–P4–C33	106.5(1)		

3.2.5 Theoretische Berechnungen

Für ein grundlegendes Verständnis über die elektronischen Eigenschaften in den Iminophosphoranylaminochlorphosphanen und vor allem um detaillierte Informationen über den Einfluss der Substituenten auf die Struktur und Bindungssituation zu erhalten, wurden für das Chlorphosphan **27b** quantenmechanische Berechnungen unter Verwendung der B3LYP-Methode mit dem Basissatz 6-31G* durchgeführt.^[81] Die mithilfe dieser NBO-Analyse berechnete Struktur ist in Abbildung 37 dargestellt. Ausgewählte berechnete Bindungslängen und -winkel sind zusammen mit den experimentellen Werten in Tabelle 31 aufgeführt. Ein Vergleich der Daten zeigt eine gute Übereinstimmung. Die berechneten Partialladungen der NBO-Analyse sind in Tabelle 32 angegeben. Die NBO-Ladungen der beiden Phosphoratome zeigen positive Werte (P1: 1.237 *e* und P2: 1.951 *e*; *e* = Elektron), die Stickstoffatome dagegen negative (N1: -1.458 *e* und N2: -0.797 *e*). Die Partialladung des Stickstoffatoms der Iminophosphoranylgruppe ist dabei deutlich negativer als die des N-Atoms der Aminogruppe. Wie bereits erwähnt, gibt es zwei signifikante Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und dem nicht besetzten, antibindenden σ^* -Orbital der P–Cl-Bindung, welche zu einer deutlichen Verlängerung der P–Cl-Bindung führen (negative Hyperkonjugation). Die berechneten Energien dieser intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung betragen 37.2 kcal/mol für LP(N1) \rightarrow $\sigma^*(\text{P–Cl})$ und 29.9 kcal/mol für LP(N2) \rightarrow $\sigma^*(\text{P–Cl})$ (Tabelle 33). Damit zeigt sich, dass der Beitrag der Iminophosphoranylgruppe zur negativen Hyperkonjugation deutlich größer ist als der der Aminogruppe, was die stärker elektronenschiebenden Eigenschaften der Iminophosphoranylgruppe bestätigt.

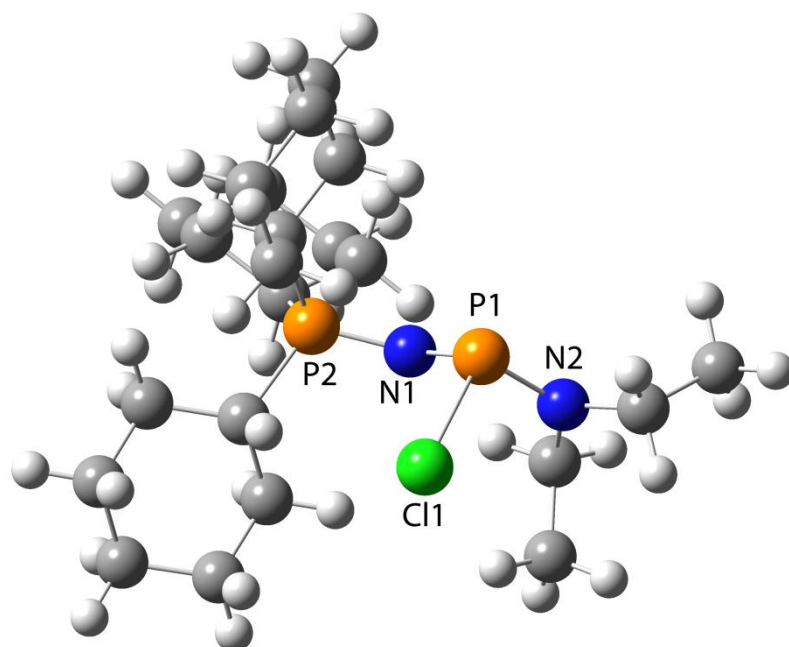


Abbildung 37: Berechnete (B3LYP/6-31G*) Struktur von **27b**.

Tabelle 31: Ausgewählte experimentelle und berechnete (B3LYP/6-31G*) Strukturparameter von **27b**.

Bindungslängen [Å]	experimentell	berechnet
P1–N1	1.612(2)	1.641
P2–N1	1.591(2)	1.599
P1–N2	1.668(2)	1.692
P1–Cl1	2.333(1)	2.390
Bindungswinkel [°]	experimentell	berechnet
P1–N1–P2	132.0(1)	133.0
Cl1–P1–N1	101.8(1)	101.9
Cl1–P1–N2	100.2(1)	103.2
N1–P1–N2	102.6(1)	101.7

 Tabelle 32: NBO-Ladungen von **27b**, berechnet mit B3LYP/6-31G*. Alle Werte angegeben in e (e = Elektron).

NBO-Ladungen [e]	
P1	1.237
P2	1.951
N1	–1.458
N2	–0.797
Cl1	–0.565

 Tabelle 33: Berechnete (B3LYP/6-31G*) Energien ausgewählter Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in **27b**.

Donor-Akzeptor-Wechselwirkung	Energie [kcal/mol]
LP(N1) \rightarrow σ^* (P–Cl)	37.2
LP(N2) \rightarrow σ^* (P–Cl)	29.9

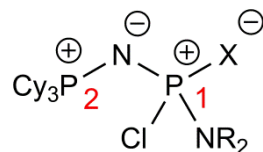
3.2.6 Reaktionen der Iminophosphoranylaminochlorphosphane

3.2.6.1 Oxidation

Durch die Zugabe von elementarem Schwefel oder Selen lassen sich die Monochlorphosphane **27b** und **52b** leicht zu den entsprechenden Sulfiden **53b** und **54b** bzw. zum Selenid **55b** oxidieren. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist die Oxidation des Phosphoratoms durch eine starke Hochfeldverschiebung des Signals zu erkennen. Die chemische Verschiebung des Signals des Phosphonium-Phosphoratoms ändert sich dagegen kaum und liegt weiterhin im Bereich zwischen 30 und 40 ppm. Auch im Vergleich der Kopplungskonstanten zeigen sich Unterschiede. Im Falle der oxidierten Verbindungen sind die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten erwartungsgemäß kleiner als in den entsprechenden nicht oxidierten Verbindungen. Im Fall des Selenids **55b** ist das Signal bei 48.7 ppm zudem von ^{77}Se -Satelliten begleitet, welche von dem Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern hervorgerufen werden. Die $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante, welche sich aus den Satellitensignalen wie auch aus dem ^{77}Se -NMR-Spektrum entnehmen lässt, beträgt 873.5 Hz und liegt im erwarteten Bereich für eine direkte P–Se-Kopplung.^[82]

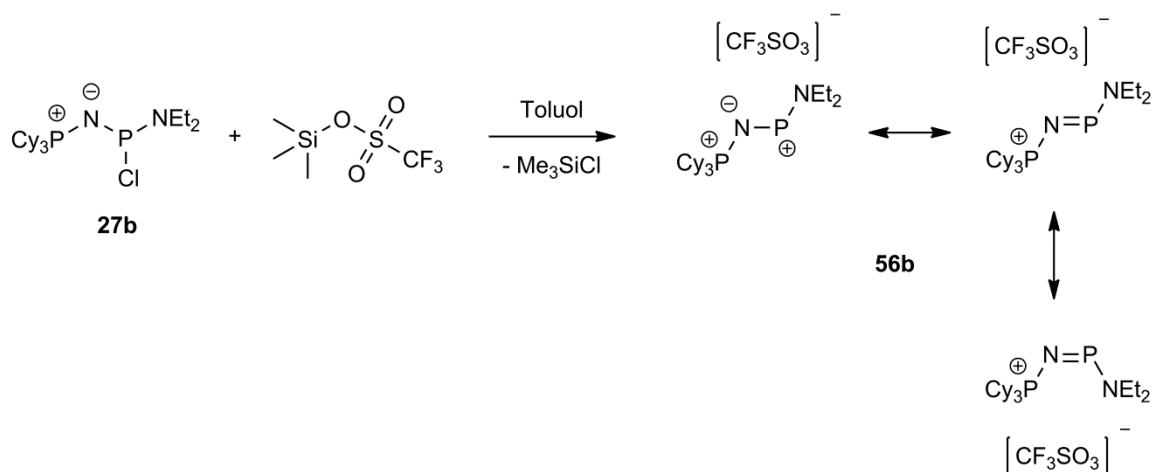
Tabelle 34: ^{31}P -NMR-Daten von **53b** – **55b** und zum Vergleich **27b** und **52b**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		53b ^{a)}	54b ^{b)}	55b ^{b)}	27b ^{a)}	52b ^{b)}
	X=	S	S	Se	–	–
	R=	Et	Me	Me	Et	Me
$\delta^{31}\text{P}$	-P1	61.5 (d)	66.3 (d)	48.7 (d)	189.0 (d)	187.3 (d)
	-P2	35.9 (d)	37.1 (d)	37.2 (d)	33.6 (d)	33.5 (d)
$\delta^{77}\text{Se}$		–	–	57.2 (d)	–	–
$^2J_{\text{PP}}$		13.3	11.7	17.9	30.8	32.2
$^1J_{\text{SeP}}$		–	–	873.5	–	–

 a) aufgenommen in C_6D_6 , b) aufgenommen in Toluol


3.2.6.2 Reaktion mit Trimethylsilyltriflat

Ziel der Umsetzung des Monochlorphosphans **27b** mit Trimethylsilyltriflat ist die Abstraktion des Chloratoms am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom und somit die Bildung eines Phosphenium-Kations. Das große Triflat-Anion sollte in der Lage sein dieses Phosphenium-Kation zu stabilisieren und zudem sollte die Bildung von TMS-Chlorid als Abspaltprodukt die Reaktion begünstigen.


 Schema 21: Reaktion des Monochlorphosphans **27b** mit TMS-Triflat.

In den ^{31}P -NMR-Spektren ist zu erkennen, dass eine Reaktion stattgefunden hat. Die Signale des Monochlorphosphans **27b** können nicht mehr beobachtet werden. Als Hauptprodukt ist eine Verbindung entstanden, die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die Signale eines AB-Spektrums zeigt, mit einem Dublett bei 47.5 ppm und einem dazugehörigen etwas verbreiterten Dublett bei 292.3 ppm. Die Lage letzteren Signals bei sehr tiefem Feld spricht eindeutig für das Vorliegen eines zweifach-koordinierten

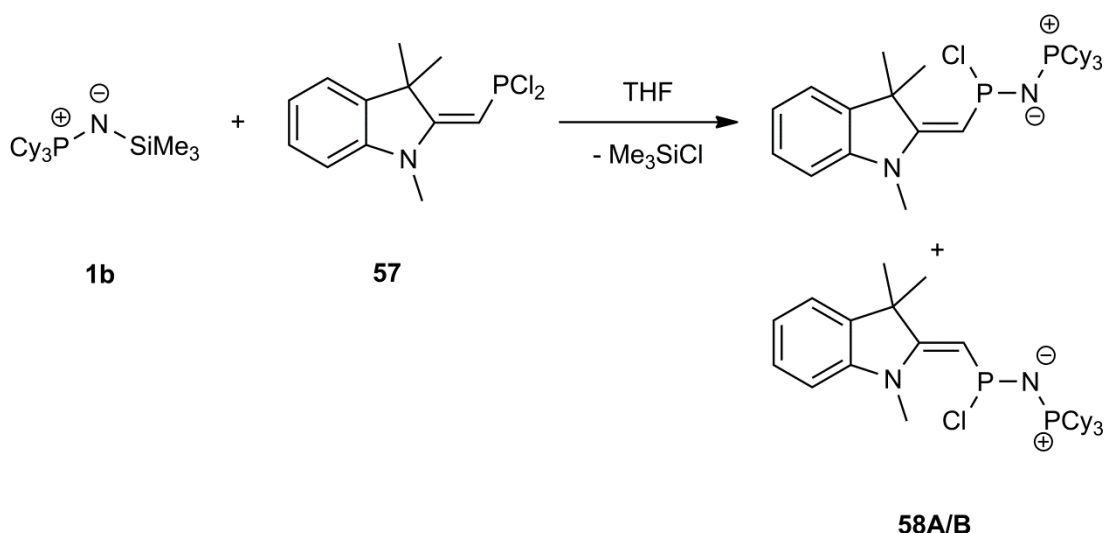
Phosphoratoms und somit für die Bildung des Salzes **56b** mit dem erwarteten Phosphenium-Kation.^[83] Des Weiteren stehen die NMR-Daten in Einklang mit denen der literaturbekannten Verbindung [(nBu)₃PNP(NiPr₂)] [AlCl₄] (307.2 / 46.7 ppm, ²J_{PP} = 50 Hz).^[84] Eine Dimerisierung, wie bei der Umsetzung von Cy₃PNPCL₂ mit GaCl₃ (Kapitel 2.5.5) oder bei der Reaktion von (Me₂N)₃PNPCL₂ mit TMS-Triflat^[31] und der Ausbildung eines viergliedrigen Rings, kann bei dieser Umsetzung ausgeschlossen werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum liefert das Phosphonium-Phosphoratom ein klares Dublett, im Falle einer Dimerisierung würde man ein Triplett erwarten und dieses kann man auch bei oben genannten Umsetzungen beobachten.

Tabelle 35: ³¹P-NMR-Daten von **56b** (aufgenommen in Toluol); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	56b
$\delta^{31}\text{P}$ -PNEt ₂	292.3 (d)
-PCy ₃	47.5 (d)
² J _{PP}	18.0

3.3 Umsetzungen von R₃PNSiMe₃ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan

Das *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphoran **1b** reagiert mit einer äquimolaren Menge des von KOZLEV et al. beschriebenen 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan (**57**)^[85] unter Abspaltung von Trimethylsilylchlorid zu dem erwarteten Monochlorphosphan **58** (Schema 22), welches als Gemisch der E/Z-Isomeren im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum beobachtet werden kann. Dabei entsteht ein Isomer deutlich bevorzugt (**58A** : **58B** etwa 9:1). Umsetzungen der Indolin-PCl₂-Verbindung mit silylierten Yliden des Typs Ph₃PC(R)SiMe₃, welche den Trimethylsilyliminophosphoranen in ihren Eigenschaften sehr ähnlich sind, wurden eingehend von SCHMIDPETER et al. untersucht.^[86] Dabei ist ebenfalls die Entstehung des erwarteten Monochlorphosphans zu beobachten und auch bei diesen Umsetzungen liegt ein Isomerengemisch aus E- und Z-Isomer mit einem deutlichen Überschuss eines der beiden Isomeren vor. Die ³¹P-NMR-Daten der beiden Isomere sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Das Signal des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms P1 erscheint jeweils bei tiefem Feld bei einer chemischen Verschiebung von 171.6 ppm bzw. 175.9 ppm. Das Dublett des Phosphonium-Phosphoratoms P2 ist dagegen erwartungsgemäß bei hohem Feld zu finden (35.3 bzw. 35.7 ppm). Die ²J_{PP}-Kopplungskonstante hat einen Wert von 48.4 bzw. 42.0 Hz und ist damit deutlich kleiner als die Kopplung in dem Dichlorphosphan Cy₃PNPCL₂ (118.0 Hz). Eine genaue Zuordnung welches Isomer zu welcher Signalgruppe gehört lässt sich nicht treffen.

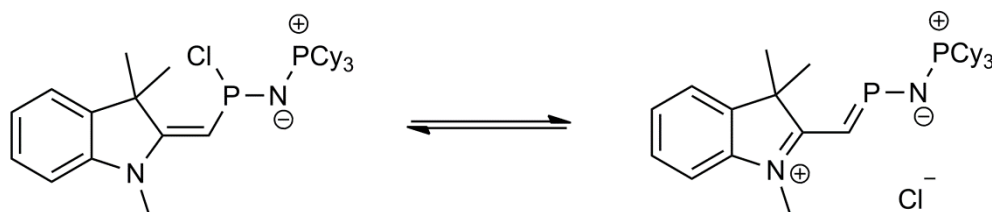


Schema 22: Reaktion von **V17** mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethylidichlorphosphan.

Tabelle 36: ^{31}P -NMR-Daten von **58** (aufgenommen in THF); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		58A	58B
$\delta^{31}\text{P}$	-P1	171.6	175.9
	-P2	35.3	35.7
$^2J_{\text{PP}}$		48.4	42.0

Aus NMR-Rohren der Umsetzungen von **1b** mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethylidichlorphosphan konnten nach einigen Wochen zwei verschiedene Sorten an Kristallen isoliert werden, die als zwei unterschiedliche Modifikationen 1,2,3,3-Tetramethyl-3*H*-indoliumchlorid (**59**) identifiziert werden konnten. Die Entstehung dieser Verbindung könnte auf eine Hydrolyse der rechten Form des in Schema 23 dargestellten, möglichen Gleichgewichts von **58** zurückzuführen sein.



Schema 23: mögliches vorliegendes Gleichgewicht des Monochlorphosphans **58**.

Das Salz kristallisiert zum einen in Form eines blauvioletten Blocks in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (**59**) und zum anderen in Form blaßrosa Tafeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, ebenfalls mit vier Molekülen in der Elementarzelle (**59'**). Die asymmetrische Einheit von **59** besteht nur aus einem Teil des Moleküls, eine Methylgruppe an C7 wird durch eine Spiegelebene generiert, welche durch das planare Grundgerüst verläuft (Abbildung 38).

Die asymmetrische Einheit von **59'** repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 39 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 37 entnommen werden. Die Bindungsverhältnisse in den beiden Strukturen zeigen keine Auffälligkeiten. Die Koordination des Stickstoffatoms im Fünfring ist erwartungsgemäß trigonal planar. Das Molekülgerüst bestehend aus den beiden Ringen ist nahezu perfekt planar. Die Bindungslänge zwischen dem Stickstoffatom N1 und dem Kohlenstoffatom C8 beträgt 1.304(3) Å (**59**) bzw. 1.297(3) Å (**59'**) und liegt damit im Bereich zwischen einer C–N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung.

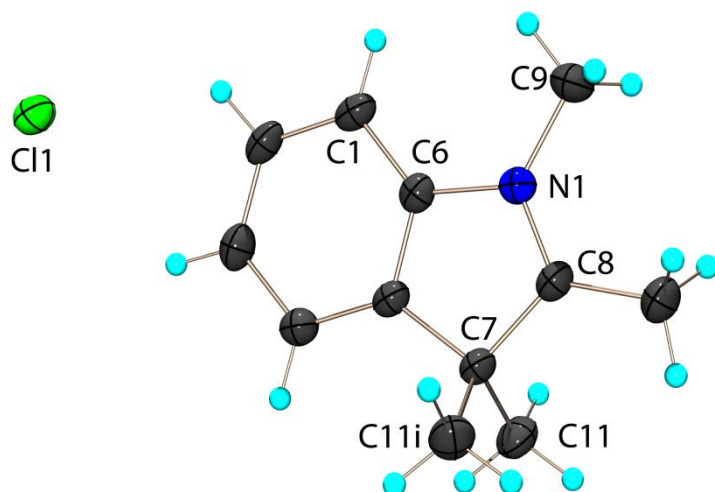


Abbildung 38: Molekülstruktur von **59** im Kristall; molekulare Einheit; Symmetrieoperation: $i = x, 1-y, z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

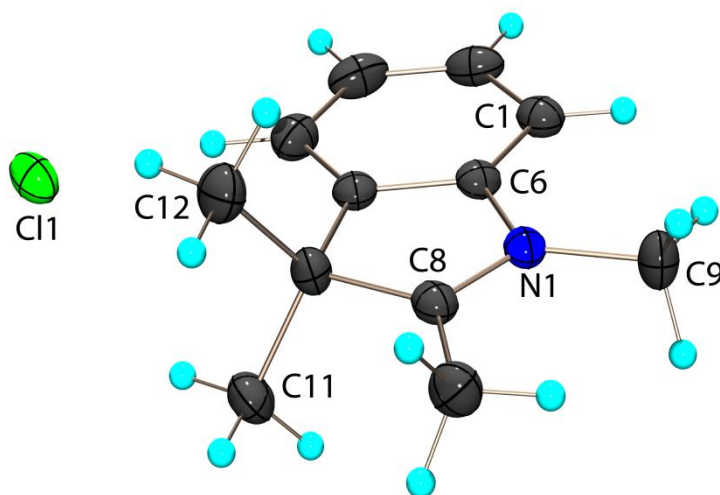


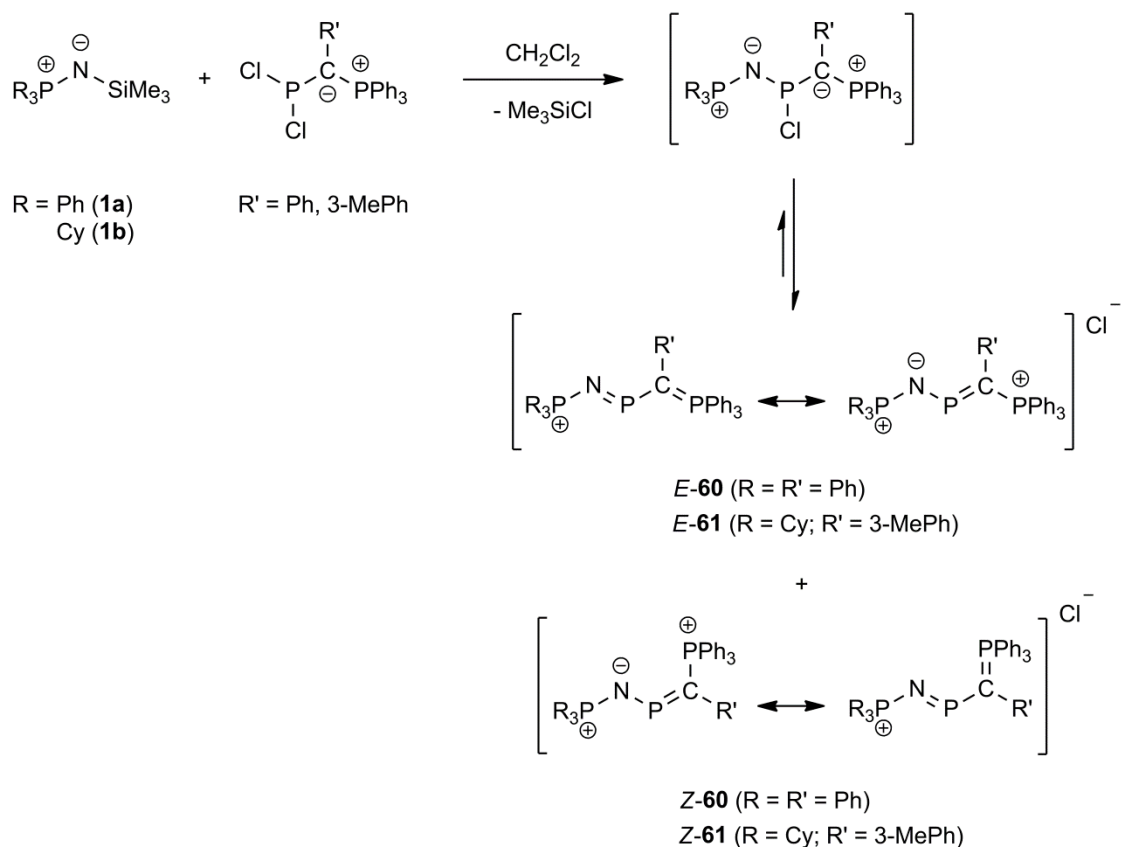
Abbildung 39: Molekülstruktur von **59'** im Kristall; Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 37: Ausgewählte Strukturparameter von **59** und **59'**.

Bindungslängen [Å]	59	59'
N1–C8	1.304(3)	1.297(3)
N1–C6	1.433(3)	1.429(3)
N1–C9	1.465(3)	1.462(3)
C1–C6	1.381(3)	1.379(3)
C7–C8	1.501(3)	1.510(3)
Bindungswinkel [°]		
C6–N1–C8	111.0(2)	111.4(2)
C6–N1–C9	123.6(2)	124.4(2)
C8–N1–C9	125.4(2)	124.2(2)
Torsionswinkel [°]		
C9–N1–C8–C10	180.0	0.8(4)
C9–N1–C6–C5	180.0	179.2(2)
C5–C7–C8–C10	180.0	–179.7(2)
N1–C8–C7–C11	119.3(1)	118.6(2)
N1–C8–C7–C11i	–119.3(1)	–
N1–C8–C7–C12	–	–119.1(2)

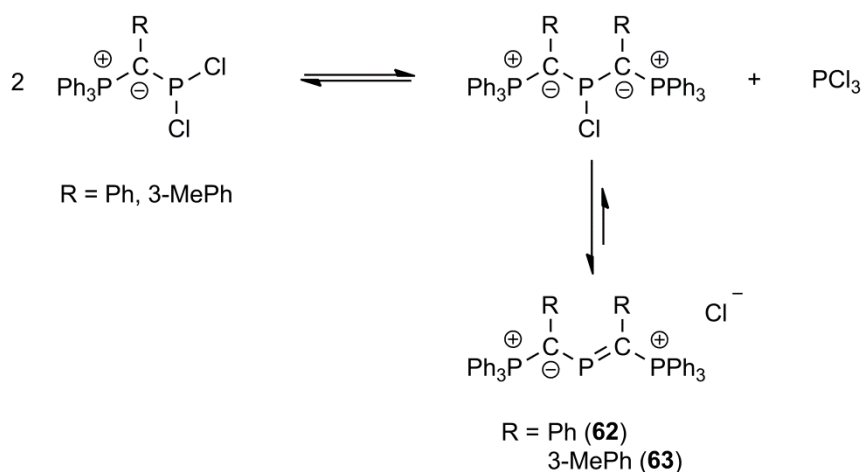
3.4 Umsetzungen von $R_3PNSiMe_3$ mit Ylidyldichlorphosphanen

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei der Iminophosphoranyl-, wie auch bei der Phosphoniumylidylgruppe, um stark elektronschiebende Gruppen. Sowohl in den Iminophosphoranyl- (siehe Kapitel 2.2.4) als auch bei den Ylidyldichlorphosphanen^[28] führt die erhöhte Elektronendichte am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom zu deutlich verlängerten P–Cl-Bindungen. Wird ein Chloratom in den Iminophosphoranyldichlorphosphanen durch eine weitere elektronschiebende Gruppe, beispielsweise eine Aminogruppe, substituiert, so kommt es abermals zu einer Verlängerung der P–Cl-Bindung. Dies konnte durch strukturelle Untersuchungen der Iminophosphoranylaminochlorphosphane gezeigt werden (siehe Kapitel 3.2). Eine weitere Verlängerung der P–Cl-Bindung könnte durch den Austausch der Aminogruppe durch die noch stärker elektronschiebende Phosphoniumylidylgruppe erfolgen. So ist zu erwarten, dass in Chlorphosphanen, die sowohl eine Iminophosphoranylgruppe, als auch einen Phosphoniumylidylsubstituenten am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom besitzen, die Elektronendichte am zentralen Phosphoratom noch weiter gesteigert ist und sich folglich die P–Cl-Bindung erneut verlängert. Um dies zu überprüfen wurden Umsetzungen der *N*-(Trimethylsilyl)imino-phosphorane mit Phosphoniumylidyldichlorphosphanen durchgeführt (Schema 24).



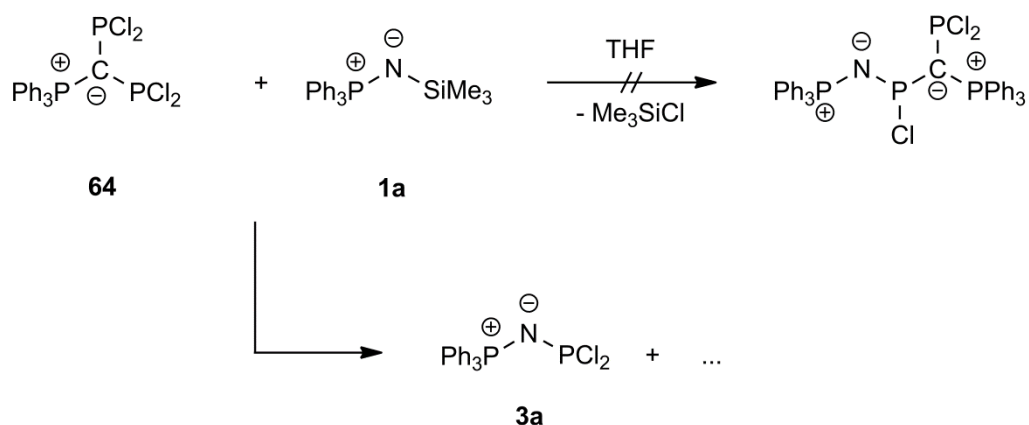
Schema 24: Umsetzungen der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane mit Phosphoniumylidylchlorophosphanen.

Bei diesen Umsetzungen kann eine Reaktion beobachtet werden, jedoch deuten die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen darauf hin, dass in Lösung als Hauptprodukte nicht die erwarteten Monochlorphosphane erhalten werden, sondern dass das Chloratom dissoziiert und so ein zweifach koordiniertes Phosphoratom vorliegt. Das Signal des zentralen Phosphoratoms erscheint bei sehr tiefem Feld zwischen 347.2 und 370.7 ppm und liegt damit in einem typischen Bereich für Phospheniumionen oder Phosphaalkenen, in denen ebenfalls ein zweifach koordiniertes Phosphoratom vorliegt.^[83,87,88] Des Weiteren entstehen bei den Umsetzungen auch kleine Mengen der von G. JOCHEM beschriebenen Bis-(ylidyl)-phospheniumchloride **62** und **63**.^[89] Das Vorliegen dieser Nebenprodukte ist auf das in Schema 25 dargestellte Gleichgewicht des Dichlorphosphans mit PCl_3 und dem erwähnten Bis-(ylidyl)-phospheniumchlorids zurückzuführen.



Schema 25: Gleichgewicht des Phosphoniumylidylchlorphosphans mit PCl_3 und Bis-(ylidyl)-phospheniumchlorid.

Bei der Umsetzung des Iminophosphorans **1a** mit dem Ylidyldichlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{PCl}_2)_2$ (**64**), welches am Ylid-Kohlenstoff zwei PCl_2 -Gruppen als Substituenten besitzt, kann die erwartete Reaktion zum Monochlorphosphan bzw. zum Azaphosphoallylkation nicht beobachtet werden. Die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigen neben einigen Nebenprodukten vor allem die Signale des Iminophosphoranyldichlorphosphans **3a** (Schema 26). Das Dichlorphosphan **3a** entsteht, wie in Kapitel 2.2.2.2 beschrieben, durch die Reaktion von **1a** mit PCl_3 . Das Vorliegen von PCl_3 ist auf eine Hydrolyse von **64** durch Spuren von Wasser bzw. HCl oder auf das in Schema 25 dargestellte Gleichgewicht der PCl_2 -Verbindung mit dem Bis-(ylidyl)-phospheniumchlorids zurückzuführen.



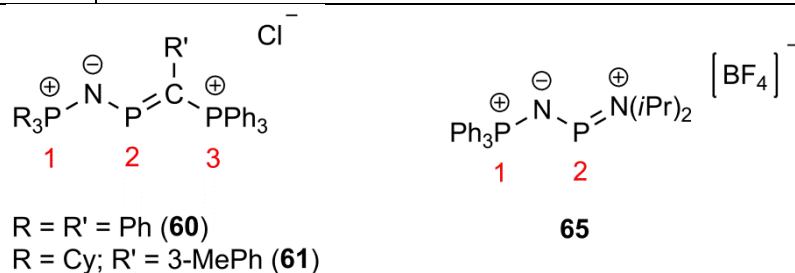
Schema 26: Umsetzung von **1a** mit dem Phosphoniumylidyldichlorphosphan **64**.

3.4.1 NMR-Spektroskopie

Die Verbindungen **60** und **61** liegen in Dichlormethan als Isomerengemische vor, die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils zwei AMX-Spinsysteme mit fast identischen Signalintensitäten. Die ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 38 aufgeführt.

Tabelle 38: ^{31}P -NMR-Daten von **60** und **61** (aufgenommen in CH_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz. Nummerierungsschema unten.

		<i>E</i> - 60	<i>Z</i> - 60	<i>E</i> - 61	<i>Z</i> - 61	65 ^[90]
$\delta^{31}\text{P}$	P1	22.5 (dd)	27.1 (dd)	41.3 (dd)	44.3 (dd)	29.3 (d)
	P2	347.2 (dd)	362.4 (dd)	348.9 (dd)	370.7 (dd)	311.4 (d)
	P3	23.6 (dd)	16.3 (d)	23.4 (dd)	15.6 (dd)	–
$^2J_{\text{P2P3}}$		130.4	17.5	129.0	17.5	–
$^2J_{\text{P1P2}}$		56.1	64.5	19.1	36.5	71.1
$^4J_{\text{P1P3}}$		11.2	–	10.7	2.1	–



Die beiden Spinsysteme zeigen Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebungen, die Kopplungskonstanten jedoch nehmen für die beiden Isomere zum Teil deutlich unterschiedliche Werte an. Diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten ermöglichen jedoch eine eindeutige Zuordnung der Spinsysteme zu den *E*- und *Z*-Isomeren von **60** und **61**. Bei den Kopplungen zwischen dem zentralen Phosphoratom und dem Phosphoratom der Phosphoniumylidylgruppe sind die größten Unterschiede zu erkennen. Die $^2J_{\text{P2P3}}$ -Kopplungskonstanten der beiden Isomere nehmen hier mit 130.4 Hz und 17.5 Hz (**60**) bzw. 129.0 Hz und 17.5 Hz (**61**) deutlich unterschiedliche Werte an. Die Ursache hierfür ist eine unterschiedliche Orientierung des freien Elektronenpaars des zentralen Phosphoratoms P2 zu der Triphenylphosphoniumeinheit. Im Falle der größeren Kopplungskonstanten steht das freie Elektronenpaar von P2 synperiplanar zur Triphenylphosphoniumgruppe (P3), bei den kleineren $^2J_{\text{P2P3}}$ -Kopplungskonstanten ist die Orientierung des freien Elektronenpaars antiperiplanar. Die Unterschiede in den Kopplungskonstanten zwischen dem Phosphoratom der Iminophosphoranylgruppe und dem zentralen Phosphoratom P2 in den beiden Isomeren sind dagegen nicht so groß. Bei **60** sind die $^2J_{\text{P1P2}}$ -Kopplungskonstanten vergleichbar (56.1 Hz und 64.5 Hz) und im Bereich der $^2J_{\text{PNP}}$ -Kopplungskonstante in *P*-Diisopropylamino-*N*-triphenylphosphonioiminophosphan **65** (71.1 Hz).^[90] Die Größe der Kopplungskonstante, wie auch sterische Gründe legen hier eine synperiplanare

Orientierung des freien Elektronenpaares des Phosphoratoms P2 bezüglich der Iminophosphoranylgruppe nahe. Ein weiterer Beleg für die Zuordnung zeigt sich bei den $^4J_{\text{P1P3}}$ -Kopplungskonstanten. Bei **61** ist diese Kopplung im Falle des *E*-Isomeren (10.7 Hz) größer als beim *Z*-Isomer (2.1 Hz). Bei **60** ist diese Kopplung über vier Bindungen beim *Z*-Isomer gar nicht aufgelöst, während die entsprechende Kopplung im *E*-Isomer einen Wert von 11.2 Hz besitzt.

3.4.2 Kristallstrukturen verschiedener Hydrolyseprodukte

Bei den Umsetzungen der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane mit den Phosphoniumylidylchlorphosphanen konnten aus den NMR-Rohren verschiedener Reaktionsansätze Kristalle unterschiedlicher Hydrolyseprodukte gewonnen und die Molekülstrukturen durch eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

3.4.2.1 Kristallstruktur von Benzyl-triphenylphosphoniumchlorid (**66**)

Einkristalle von **66** konnten aus einem NMR-Rohr der Umsetzung von **1a** mit dem Ylidylchlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PC(Ph)PCl}_2$ gewonnen werden. Das Phosphoniumsalz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 40 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 39 aufgeführt. Das Phosphoratom ist annähernd perfekt tetraedrisch koordiniert, die Bindungswinkel um dieses Atom liegen zwischen $108.1(1)^\circ$ und $111.4(1)^\circ$ und weichen somit nur geringfügig von dem idealen Tetraederwinkel 109.47° ab. Die Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom und den Kohlenstoffatomen betragen zwischen $1.786(2) \text{ \AA}$ und $1.800(2) \text{ \AA}$ und liegen wie die C–C Atomabstände im erwarteten Bereich.

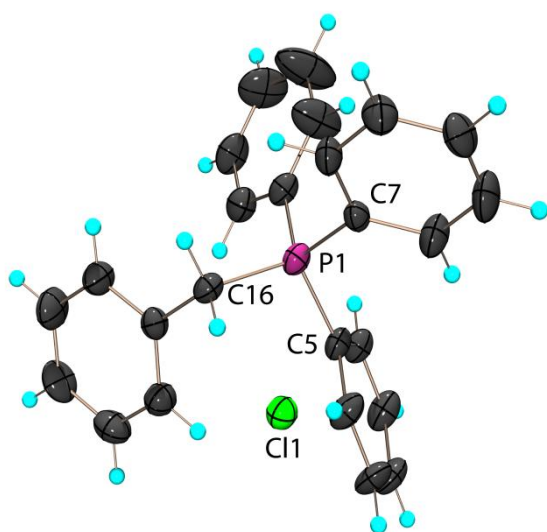


Abbildung 40: Molekülstruktur von **66** im Kristall; Asymmetrische Einheit; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 39: Ausgewählte Strukturparameter von **66**.

Bindungslängen [Å]	
P1–C5	1.786(2)
P1–C7	1.789(2)
P1–C16	1.800(2)
P1–C22	1.793(2)
C5–C6	1.395(3)
Bindungswinkel [°]	
C5–P1–C7	109.8(1)
C5–P1–C22	110.1(1)
C5–P1–C16	108.1(2)
C7–P1–C16	109.0(1)
C7–P1–C22	108.4(1)
C16–P1–C22	111.4(1)
P1–C16–C11	115.7(1)

3.4.2.2 Kristallstruktur von 3-Methylbenzyl-triphenylphosphoniumchlorid (**67**)

Bei der Umsetzung des Phosphorans **1b** mit dem Ylidyldichlorphosphan $\text{Ph}_3\text{PC(3-MePh)PCl}_2$ konnten aus NMR-Rohren verschiedener Reaktionsansätze zwei unterschiedliche Kristalle des Phosphoniumsalzes **67** gewonnen werden. Das Salz kristallisiert zum einen ohne Lösemiteileinschluss in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und zum anderen mit einem eingeschlossenen Dichlormethan-Molekül in der niedersymmetrischen, monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert in beiden Strukturen die gesamte Molekülstruktur (Abbildung 41). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 40 zu finden. Das Phosphoratom ist in beiden Strukturen erwartungsgemäß tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um dieses Atom variieren zwischen $108.7(1)^\circ$ und $111.0(1)^\circ$ bei **67** und $108.3(1)^\circ$ und $111.5(1)^\circ$ bei **67** • CH_2Cl_2 . Die P–C- sowie die C–C-Bindungslängen liegen alle im erwarteten Bereich.

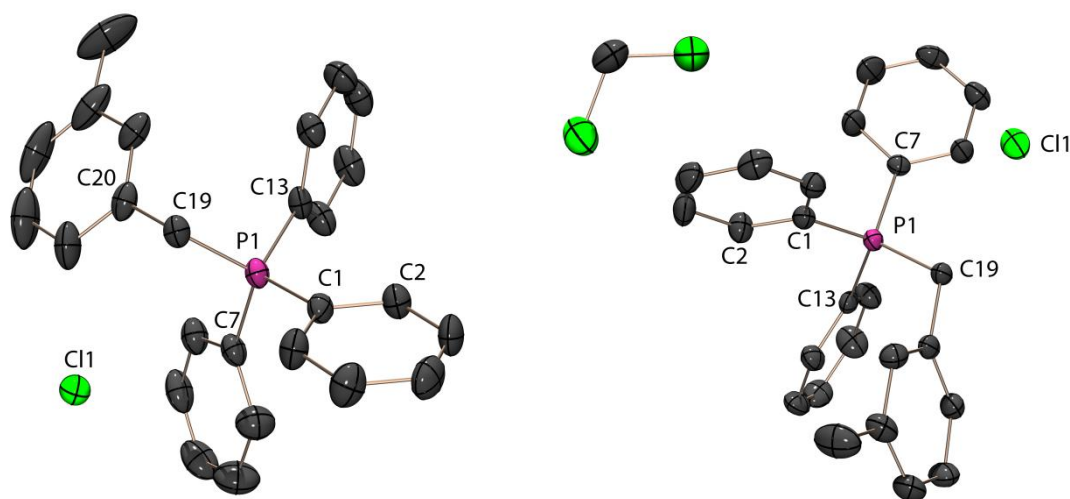


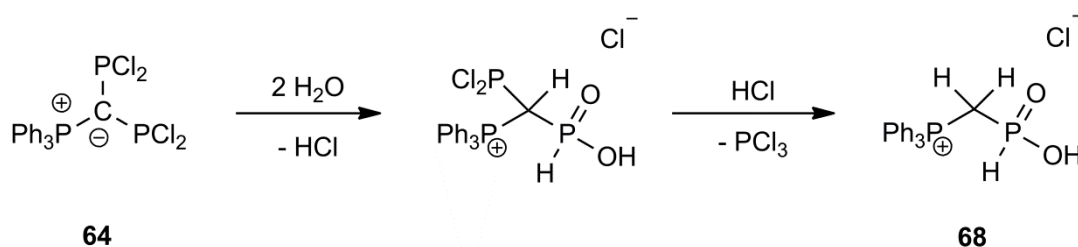
Abbildung 41: Molekülstrukturen von **67** im Kristall; links: Struktur ohne Lösemiteileinschluss, rechts: Struktur mit CH_2Cl_2 -Molekül; Asymmetrische Einheiten; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 40: Ausgewählte Strukturparameter von **67** und **67** • CH_2Cl_2 .

Bindungslängen [Å]	67	67 • CH_2Cl_2
P1–C1	1.790(2)	1.797(3)
P1–C7	1.797(2)	1.796(3)
P1–C13	1.794(2)	1.797(3)
P1–C19	1.803(2)	1.799(3)
C1–C2	1.394(2)	1.391(4)
Bindungswinkel [°]		
C1–P1–C7	108.7(1)	108.3(1)
C1–P1–C13	109.0(1)	108.9(1)
C1–P1–C19	109.2(1)	111.5(1)
C7–P1–C13	109.5(1)	110.2(1)
C7–P1–C19	111.0(1)	108.6(1)
C13–P1–C19	109.4(1)	109.4(1)
P1–C19–C20	114.0(1)	113.8(2)

3.4.2.3 Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{P-CH}_2\text{-P(H)(O)(OH)}$ (**68**)

Aus einem NMR-Rohr der Umsetzung von **1a** mit dem Ylidyldichlorphosphan **64**, welches am Ylid-Kohlenstoff zwei PCl_2 -Gruppen als Substituenten besitzt, konnten Einkristalle der Phosphinsäure **68** gewonnen werden und die Molekül- und Kristallstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Die Verbindung besitzt neben einer Phosphoniumgruppe auch eine Phosphinsäurefunktion. Phosphinsäuren werden generell durch Hydrolyse von Dichlorphosphanen erhalten.^[91] Dementsprechend ist die Bildung von **68** auf eine Hydrolyse des Phosphoniumylidyldichlorphosphans **64** zurückzuführen (Schema 27).



Schema 27: Hydrolyse von **64** und Bildung der Phosphinsäure **68**.

Die Phosphinsäure **68** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem kompletten Molekül ohne Einschluss von Lösemittelmolekülen und ist in Abbildung 42 dargestellt. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 41 entnommen werden.

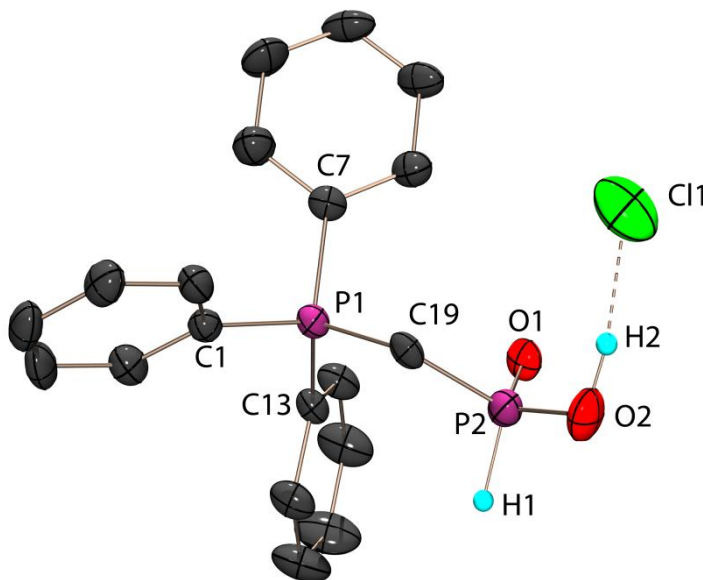


Abbildung 42: Molekülstruktur von **68** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 41: Ausgewählte Strukturparameter von **68**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P2–O1	1.468(2)	P1–C19–P2	116.0(1)
P2–O2	1.548(2)	P2–O2–H2	111.1(2)
P2–H1	1.32(2)	O2–P2–H1	103.0(9)
O2–H2	1.02(3)	O1–P2–H1	111.6(8)
P2–C19	1.812(3)	O1–P2–C19	111.4(1)
P1–C19	1.798(3)	O1–P2–O2	118.2(1)
P1–C1	1.781(3)	O2–P2–C19	104.9(1)
P1–C7	1.794(3)	C19–P2–H1	106.9(9)
P1–C13	1.790(3)	C1–P1–C7	108.3(1)
		C1–P1–C13	109.8(1)
		C1–P1–C19	108.8(1)
		C7–P1–C13	111.5(1)
		C7–P1–C19	109.7(1)
		C13–P1–C19	108.8(1)
Wasserstoffbrückenbindung: Abstände [Å] und Winkel [°]			
O2–H2...C11	d (O–H)	d (H...Cl)	d (O...Cl) < (O–H...Cl)
	1.02(4)	1.84(4)	2.845(3) 171(3)

Das Phosphonium-Phosphoratom P1 ist tetraedrisch umgeben. Die Winkel um dieses Atom liegen zwischen 108.3(1)° und 111.5(1)° und weichen somit nur geringfügig vom idealen Tetraederwinkel von 109.47° ab. Das Phosphoratom P2 ist ebenfalls tetraedrisch koordiniert, jedoch deutlich verzerrter. Die Bindungswinkel variieren stärker und liegen in einem Bereich zwischen 103.0(9)° und 118.2(1)°. Die P–C- und C–C-Bindungslängen liegen alle im erwarteten Bereich. Die Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom P2 und den Sauerstoffatomen (P2–O1: 1.468(2) Å; P2–O2: 1.548(2) Å) entsprechen weitgehend denen in Phenylphosphinsäure Ph-PO₂H₂ (1.493(2) Å und 1.556(2) Å)^[92] oder Mesitylphosphinsäure Mes-PO₂H₂ (1.497(1) Å / 1.553(1) Å)^[93] bzw. liegen generell in einem für Phosphinsäuren erwarteten Bereich (1.489 Å und 1.560 Å).^[53] Der Abstand zwischen P2 und dem Wasserstoffatom H1 ist mit 1.32(2) Å etwas kürzer als in den Vergleichsstrukturen Ph-PO₂H₂ (P–H: 1.40(3) Å)^[92] und Mes-PO₂H₂ (P–H: 1.35(2) Å)^[93] und auch kürzer als der Standardwert von 1.42 Å für eine P–H-Bindung.^[76] Eine wichtige Rolle in den Kristallstrukturen von Phosphinsäuren spielen generell intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, welche sich zwischen der OH-Gruppe eines Moleküls und dem Sauerstoffatom eines zweiten benachbarten Moleküls ausbilden. Die Packungen der Moleküle im Kristall werden folglich entscheidend von diesen intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst. Die meisten Phosphinsäuren wie beispielsweise auch Mesitylphosphinsäure oder Phenylphosphinsäure bilden Zick-Zack-Ketten aus. Die einzelnen Moleküle sind dabei durch Wasserstoffbrückenbindungen zu eindimensionalen linearen Strängen verknüpft. Auch eine Bildung von Dimeren oder Tetrameren ist möglich. Erstere werden beispielsweise in 2,6-Dimesitylphenylphosphinsäure ausgebildet,^[94] Tetramere können bei 2',6'-(Dimethoxy)biphenyl-2-yl-phosphinsäure beobachtet werden.^[35] In der Kristallstruktur von **68** können jedoch keine intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden. Folglich sind die einzelnen Moleküle auch weder zu linearen Strängen noch zu Di- oder Tetrameren verknüpft. Allerdings liegen in **68** intramolekulare Wasserstoff-

brückenbindungen vor, welche sich zwischen der OH-Gruppe am P2-Atom und dem Chlorid-Anion ausbilden. Diese H-Brücke ist leicht gewinkelt ($171(3)^\circ$) und weist einen Abstand von $2.845(3) \text{ \AA}$ zwischen dem Sauerstoffatom und dem Chloratom auf. Die Werte liegen damit im erwarteten Bereich für eine O–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindung.^[95] Die Packung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 43 dargestellt. Die Elementarzelle zeigt, dass sich die einzelnen Moleküle nicht über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu Netzwerken zusammenschließen, sondern dass ausschließlich intramolekulare H-Brücken vorliegen. In der Projektion der Elementarzelle ist eine Stapelung der einzelnen Moleküle entlang der *a*-Achse zu erkennen.

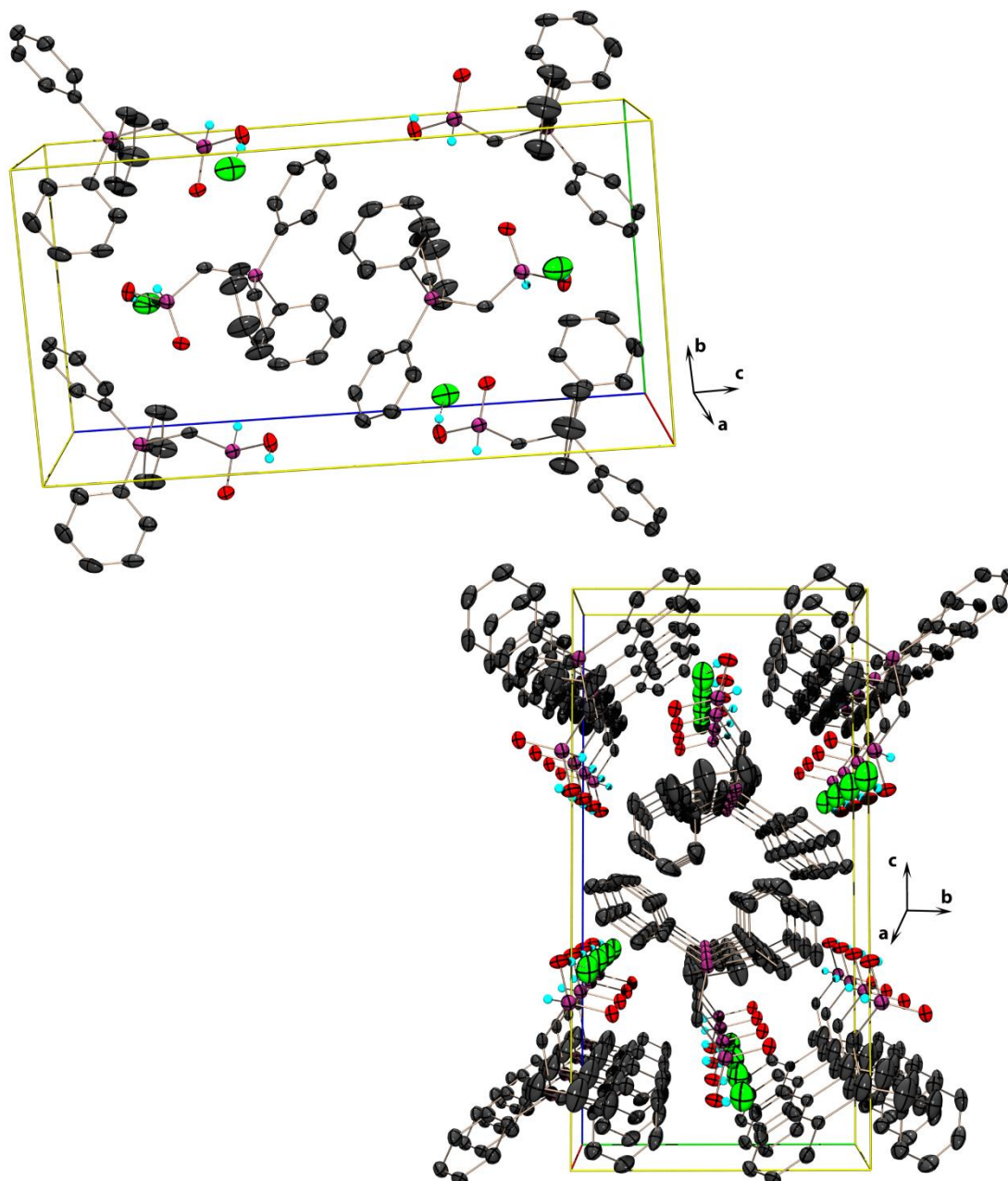
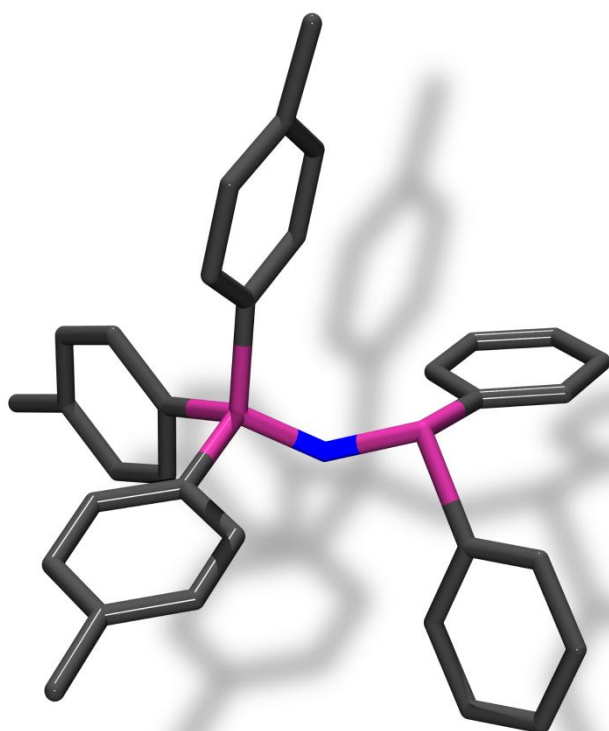


Abbildung 43: Kristallstruktur von **68**. oben: Elementarzelle; unten: Projektion der Elementarzelle entlang der *a*-Achse. Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4 Iminophosphoranyl substituierte Phosphane



In den vorangegangenen Kapiteln wurden verschiedene Iminophosphoranyldichlor- und monochlorphosphane, deren Synthese, Eigenschaften sowie Reaktionsverhalten eingehend beschrieben. Werden schließlich beide Chloratome ersetzt, gelangt man zu den Iminophosphoranyl substituierten Phosphanen des Typs $R_3PNPR'_2$. Die Substituenten R' können dabei aus unterschiedlichen funktionellen Gruppen bestehen, wie beispielsweise Amino-, Alkoxy- oder Aryloxygruppen bzw. Akyl- und Aryl-substituenten (Abbildung 45). Diese Phosphane könnten dann als elektronenreiche, sperrige Phosphane eingesetzt werden, beispielsweise als Liganden für Übergangsmetallkomplexe in organischen Kreuzkupplungsreaktionen.

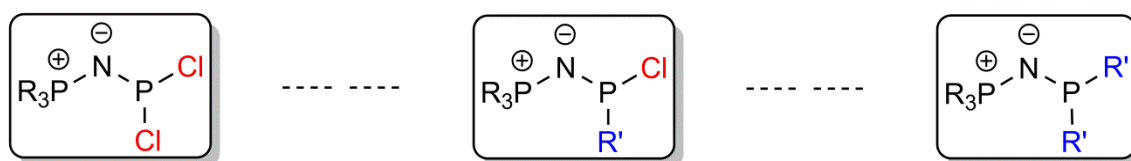


Abbildung 44: Iminophosphoranyldichlorphosphane (Links); Iminophosphoranylmmonochlorphosphane (Mitte) und Iminophosphoranyl substituierte Phosphane (rechts)

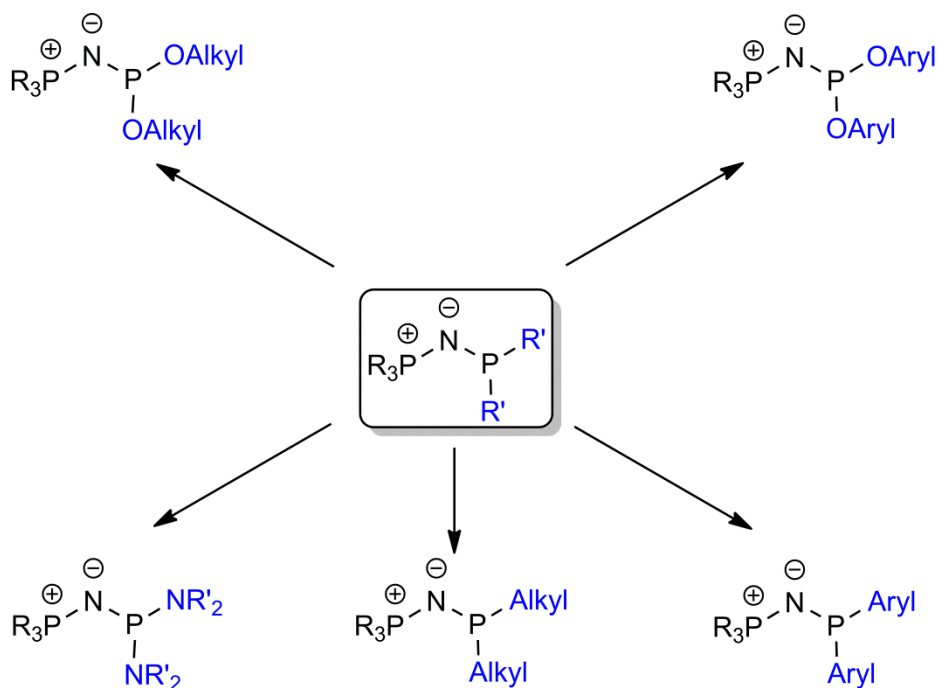


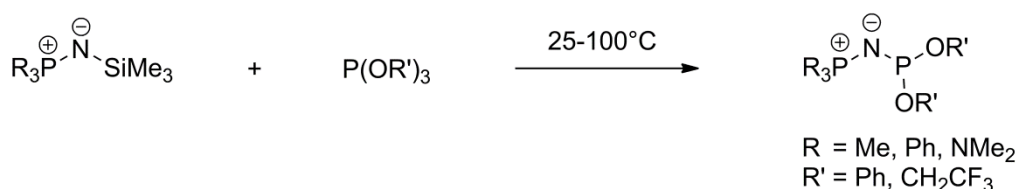
Abbildung 45: Verschiedene Iminophosphoranyl substituierte Phosphane mit unterschiedlichen Resten am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom.

4.1 Iminophosphoranyldialkyl- und -diaryloxyphosphane $R_3PNP(OR')_2$

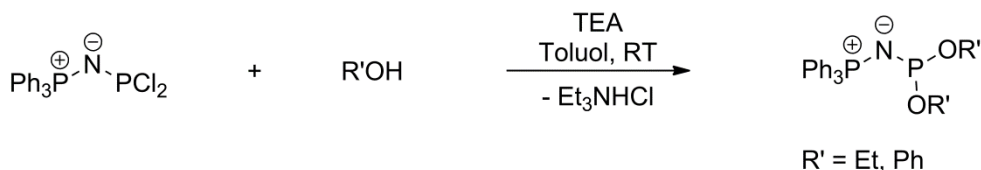
4.1.1 Allgemeines

Iminophosphoranyl substituierte Phosphane mit Alkoxy- oder Aryloxygruppen sind nicht unbekannt in der Literatur. Die ersten sechs Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden von FLINDT et al. im Jahr 1978 durch die Reaktion des entsprechenden *N*-Trimethylsilyliminophosphorans mit Phosphiten hergestellt (Schema 28, Methode A).^[96] Die erhaltenen Phosphane konnten isoliert und charakterisiert werden. 13 Jahre später veröffentlichten RIESEL et al. eine weitere Synthesemöglichkeit ausgehend von Iminophosphoranyldichlorphosphanen (Schema 28, Methode B).^[60] Eine Isolierung des bis zu diesem Zeitpunkt unbekannten Phosphans $Ph_3PNP(OEt)_2$ war jedoch aufgrund der einsetzenden Michaelis-Arbuzov-Reaktion nicht möglich (siehe Kapitel 2.5.3.1).

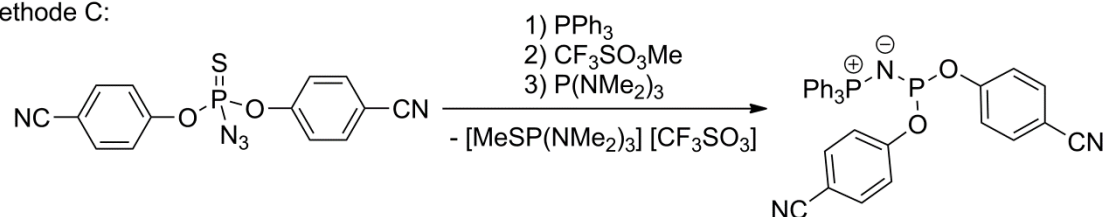
Methode A:



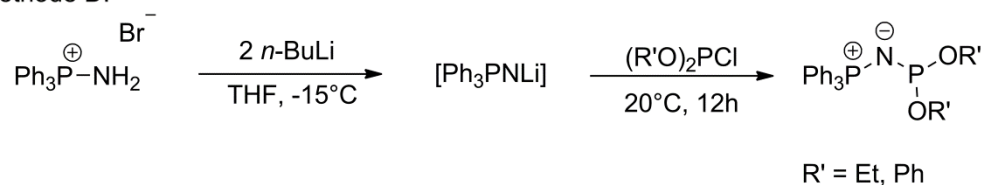
Methode B:



Methode C:



Methode D:



Schema 28: Literaturbeschriebene Synthesen von Iminophosphoranyl substituierte Phosphane mit Alkoxy- oder Aryloxygruppen.

Im Jahr 1991 wurde eine dritte Möglichkeit zur Synthese von CAMINADE und MAJORAL et al. beschrieben, welche von Azidophosphanen ausgeht (Schema 28, Methode C).^[97] In den letzten Jahren veröffentlichten TAILLEFER et al. schließlich eine vierte

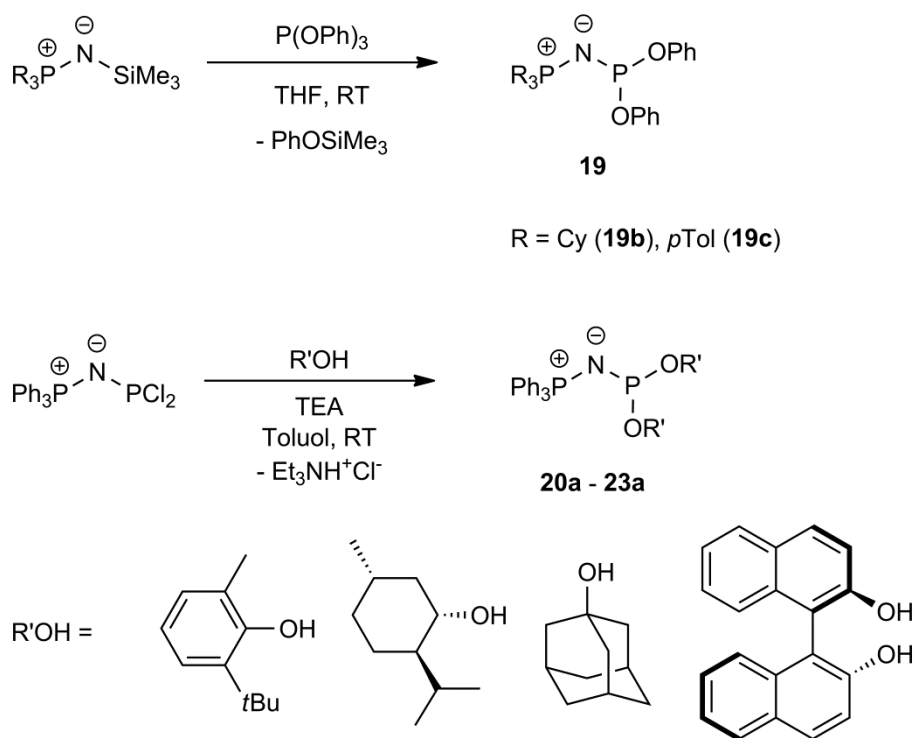
Möglichkeit zur Darstellung, ausgehend von *N*-Lithiophosphazenen (Schema 28, Methode D).^[34]

Die meisten der oben genannten Verbindungen konnten in Reinsubstanz isoliert werden, eine strukturelle Charakterisierung erfolgte allerdings bisher nur bei $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$.^[35] Des Weiteren sind als Reste am Sauerstoff bis heute lediglich fünf verschiedene Substituenten bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten sowohl mit der Methode A von FLINDT et al. als auch über die Synthesevariante von RIESEL et al. (Methode B) neue, bisher unbekannte Iminophosphoranyl substituierte Phosphane mit unterschiedlichen Resten sowohl am Phosphonium-Phosphoratom als auch am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom in Reinsubstanzen hergestellt und strukturell charakterisiert werden.

4.1.2 Synthese

Die Synthese erfolgt, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, entweder durch eine Reaktion der *N*-Trimethylsilyliminophosphorane mit Phosphiten nach der Methode von FLINDT et al., oder wie bereits in Kapitel 2.5.3.1 gezeigt, ausgehend von den Iminophosphoranyldichlorphosphanen und deren Reaktion mit Alkoholen nach dem Verfahren von RIESEL et al. Mit der ersten Methode können die Iminophosphoranyldiphenoxyphosphane $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (**19b**) und $p\text{Tol}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (**19c**) erfolgreich dargestellt und in guten Ausbeuten von 79 % (**19b**) und 89 % (**19c**) als Reinsubstanzen isoliert werden. Mit der zweiten Syntheseroute können die Alkoxy- und Aryloxy-substituierten Phosphane **20a** – **23a** mit Ausbeuten zwischen 41 % und 76 % hergestellt werden.



Schema 29: Synthese von Iminophosphoranyl substituierte Phosphane mit Alkoxy- oder Aryloxygruppen.

4.1.3 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphoranyldialkoxy- bzw. diaryloxyphosphane **20a** – **23a** und **19b** – **19c** sind in Tabelle 42 zusammengefasst. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale eines AX-Spinsystems mit je einem Dublett für jedes Phosphoratom. Das Dublett, welches vom Phosphonium-Phosphoratom hervorgerufen wird, erscheint bei hohem Feld zwischen 3.0 und 30.1 ppm, während das Signal des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms bei tiefem Feld im Bereich zwischen 132.7 und 165.4 ppm zu finden ist. Damit stehen die chemischen Verschiebungen in Einklang mit denen der literaturbekannten Verbindungen.^[34,60,96,97] Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten unterscheiden sich zum Teil erheblich voneinander. Die größte geminale Kopplung beobachtet man im Phosphan **20a** (92.4 Hz), die kleinste hat einen Wert von lediglich 3.0 Hz und liegt bei **23a** vor. Diese Unterschiede sind unter anderem auf die unterschiedlichen Substituenten an den beiden Phosphoratomen zurückzuführen, in dieser Größenordnung jedoch bemerkenswert und unerwartet. In den literaturbekannten Verbindungen zeigt sich ebenfalls eine Varianz in den $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten, wenngleich nicht so stark ausgeprägt. Die kleinste wird für $\text{Me}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ beobachtet (19.5 Hz) und die größte liegt mit 75.7 Hz in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ vor.^[96]

Verglichen mit den Monochlorverbindungen $\text{R}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{OR}')$, welche in Kapitel 3.1.3 beschrieben sind, zeigt sich eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms, während die chemische Verschiebung des Phosphonium-Phosphoratoms sich kaum ändert.

Tabelle 42: ^{31}P -NMR-Daten von **20a**, **21a**, **22a**, **23a**, **19b** und **19c**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		20a ^{a)}	21a ^{a)}	22a ^{b)}	23a ^{b)}	19b ^{a)}	19c ^{a)}
$\delta^{31}\text{P}$	$-\text{PR}_3$	9.6 (d)	5.2 (d)	3.0 (d)	7.6 (d)	30.1 (d)	10.0 (d)
	$-\text{P}(\text{OR}')_2$	149.9 (d)	145.0 (d)	132.7 (d)	165.4 (d)	140.2 (d)	143.6 (d)
$^2J_{\text{PP}}$		92.4	27.1	4.4	3.0	7.3	51.8

a) aufgenommen in C_6D_6 , b) aufgenommen in Toluol

Beim Vergleich der direkten $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten in den ^{13}C -NMR-Spektren der Phosphane **19b** und **19c** fallen, wie bei den Iminophosphoranyldichlorphosphanen, deutliche Unterschiede auf. In **19b** beträgt die Kopplung zwischen dem $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom und dem direkt gebundenen Kohlenstoffatomen der Cyclohexylringe 60.5 Hz und entspricht damit annähernd der entsprechenden Kopplung im Dichlorphosphan **3b** (58.1 Hz). Bei **19b** ist die direkte PC-Kopplung mit 106.2 Hz jedoch deutlich größer. Auch diese Kopplungskonstante steht im Einklang mit der des entsprechenden Dichlorphosphans **3c** (107.6 Hz). Die Unterschiede in den Beträgen der $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten können durch die verschiedenen Hybridisierungen der Kohlenstoffatome erklärt werden. Bei **19b** ist das *ipso*-C-Atom der Cyclohexylreste sp^3 -hybridisiert, in **19c** dagegen liegt eine sp^2 -Hybridisierung des *ipso*-Kohlenstoffatoms vor. Eine Erhöhung des s-Charakters ist generell mit einer Erhöhung der Kopplungskonstante verbunden.^[51] Des Weiteren ist auch bekannt, dass eine Zunahme des sterischen Anspruchs

der Substituenten am Phosphoratom eine geringere $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante zur Folge hat.^[52]

4.1.4 Molekül- und Kristallstrukturen

4.1.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenoxyphosphan (**19b**)

Einkristalle von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenoxyphosphan (**19b**), die für eine Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung geeignet waren, wurden nach Umkristallisation aus Diethylether erhalten. Das Phosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und ist in Abbildung 46 (links) dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 43 aufgeführt. Das Phosphonium-Phosphoratom P1 ist verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um dieses Atom liegen zwischen $106.5(1)^\circ$ und $115.1(1)^\circ$. Das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom hingegen ist pyramidal von den beiden Sauerstoff- und dem Stickstoffatom koordiniert. Die Winkelsumme beträgt 303° . Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von $138.1(1)^\circ$ und steht damit in Einklang mit den Winkeln in den literaturbekannten Phosphanen $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ ($137.5(1)^\circ$) und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ ($132.3(1)^\circ$).^[35] Die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom haben Längen von $1.570(2) \text{ \AA}$ und $1.599(2) \text{ \AA}$ und liegen somit in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich.^[53] Sie entsprechen auch annähernd denen in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ ($1.577(2) / 1.616(2) \text{ \AA}$) und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ ($1.553(2) / 1.620(2) \text{ \AA}$). Die Orientierung der $-\text{P}(\text{OPh})_2$ -Gruppe bezüglich dem Phosphonium-Phosphoratom ist in Abbildung 46 (rechts) dargestellt. Das O1-Atom der Phenoxygruppe liegt annähernd in der Ebene, welche von P1–N1–P2 aufgespannt wird (Torsionswinkel P1–N1–P2–O1 = $162.0(2)^\circ$). Das zweite Sauerstoffatom steht in etwa senkrecht zu dieser Ebene (Torsionswinkel P1–N1–P2–O2 = $-99.8(2)^\circ$). Diese Orientierung entspricht somit weitgehend der, die im Iminophosphoranyldichlorphosphan **3b** vorliegt.

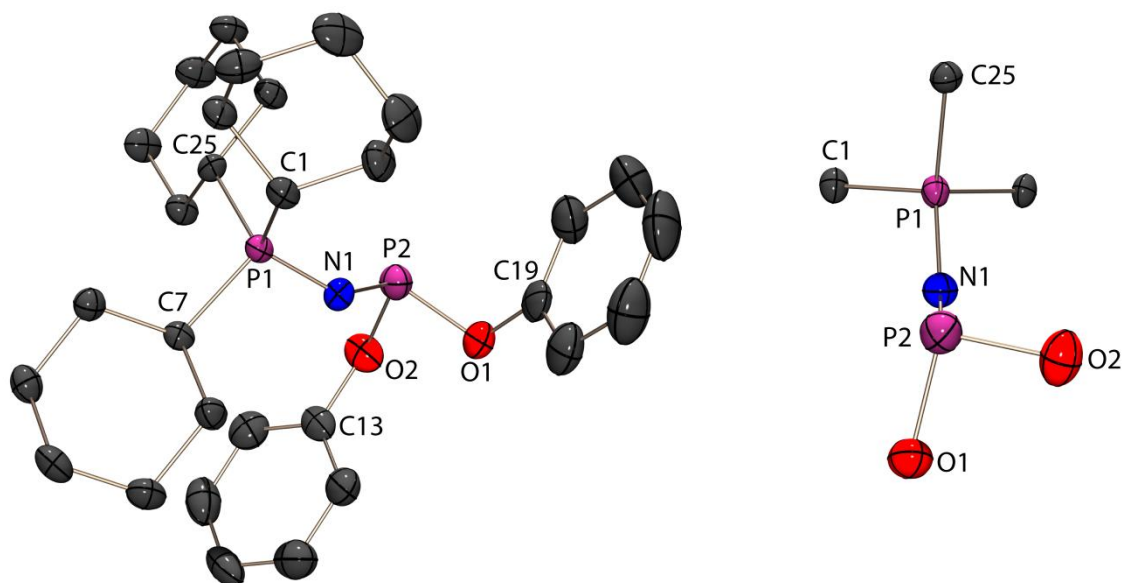


Abbildung 46: Molekülstruktur von **19b** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; links: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; rechts: Lage der Phenoxygruppen; nur P-gebundene C-Atome abgebildet.

Tabelle 43: Ausgewählte Strukturparameter von **19b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.570(2)	P1–N1–P2	138.1(1)	P1–N1–P2–O2	–99.8(2)
P2–N1	1.599(2)	O1–P2–O2	95.3(1)	P1–N1–P2–O1	162.0(2)
P2–O1	1.698(2)	O1–P2–N1	99.7(1)	N1–P2–O2–C13	–18.4(3)
P2–O2	1.662(2)	O2–P2–N1	105.3(1)	O1–P2–O2–C13	83.2(2)
P1–C1	1.834(3)	N1–P1–C1	110.5(1)	N1–P2–O1–C19	–79.4(2)
P1–C7	1.830(3)	N1–P1–C7	108.4(1)	O2–P2–O1–C19	174.1(2)
P1–C25	1.824(3)	N1–P1–C25	115.1(1)		
C1–C2	1.531(4)	C1–P1–C25	108.3(1)		
C13–C14	1.376(5)	C7–P1–C25	106.5(1)		
O1–C19	1.384(4)	C7–P1–C1	107.7(1)		
O2–C13	1.390(3)				

Die Raumstruktur im Kristall ist in Abbildung 47 gezeigt. Die einzelnen Moleküle ordnen sich in deckungsgleichen Stapeln entlang der *a*-Achse an. Entlang der *c*-Achse bilden sich Stränge, in denen eine alternierende Anordnung erkennbar ist. Diese Stränge wiederum ordnen sich leicht versetzt entlang der *b*-Achse, ebenfalls in alternierender Weise, an.

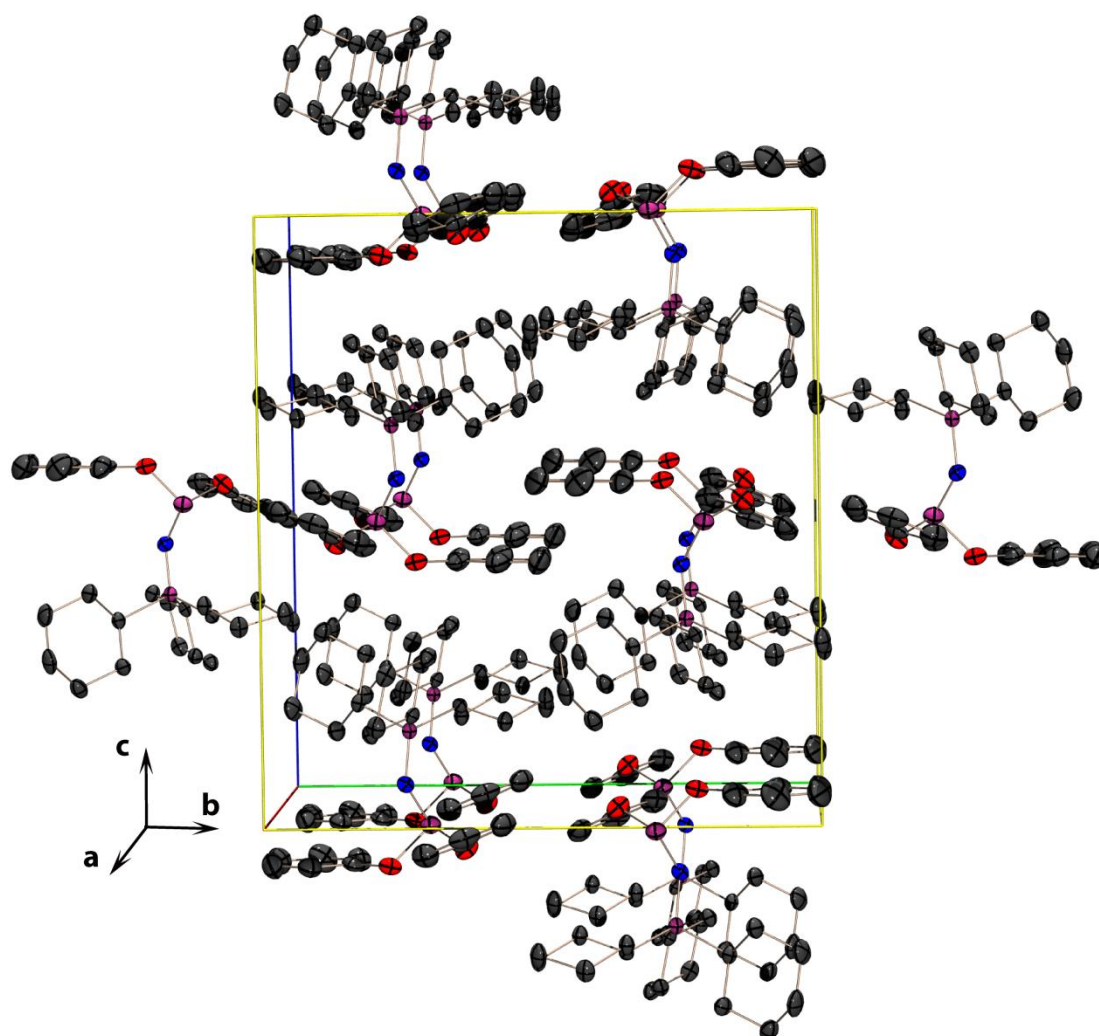


Abbildung 47: Kristallstruktur von **19b**; Elementarzelle; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.1.4.2 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-bis-(2-*tert*-butyl-6-methylphenoxy)phosphan (20a)

Einkristalle von Triphenyliminophosphoranyl-bis-(2-*tert*-butyl-6-methylphenoxy)-phosphan (**20a**) konnten nach Umkristallisation aus Acetonitril erhalten und die Molekülstruktur mittels einer Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. Das Phosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül und ist Abbildung 48 in dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel können der Tabelle 44 entnommen werden.

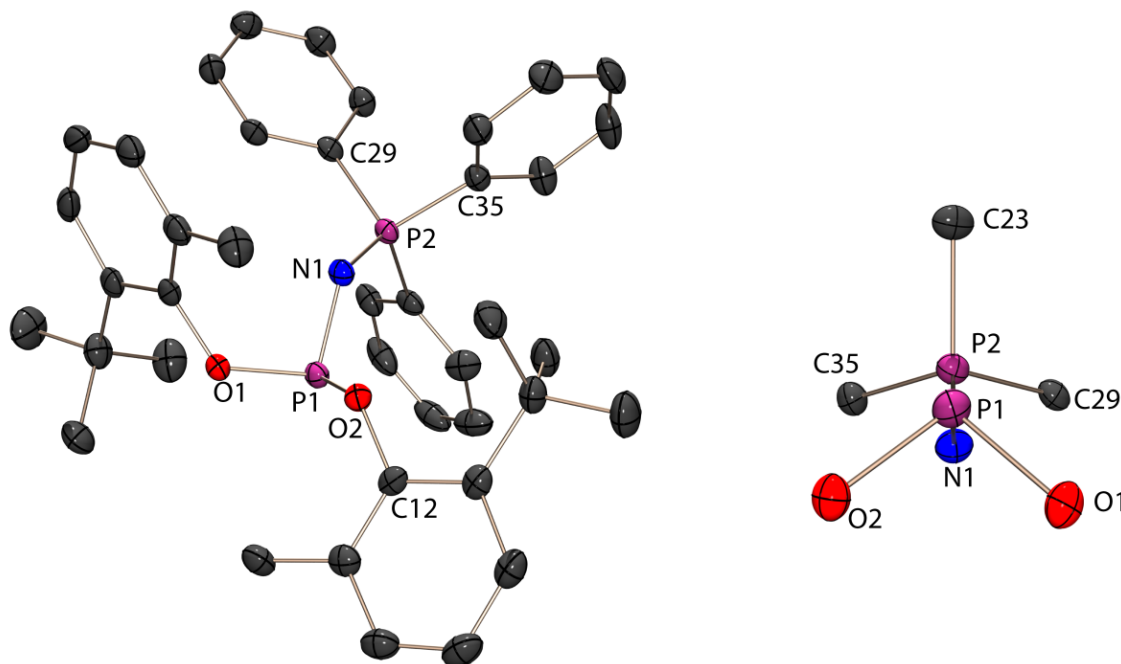


Abbildung 48: Molekülstruktur von **20a** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. links: asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; rechts: Lage der $-P(OR')_2$ -Gruppe; nur P-gebundene C-Atome abgebildet.

Tabelle 44: Ausgewählte Strukturparameter von **20a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.640(1)	P1–N1–P2	128.3(1)	O2–P1–N1–P2	126.4(1)
P2–N1	1.571(1)	O1–P1–O2	97.2(1)	O1–P1–N1–P2	–134.0(1)
P1–O1	1.679(1)	O1–P1–N1	101.2(1)	N1–P1–O1–C1	9.0(1)
P1–O2	1.675(1)	O2–P1–N1	100.3(1)	O2–P1–O1–C1	111.0(1)
P2–C35	1.806(2)	N1–P2–C35	111.5(1)	N1–P1–O2–C12	–146.9(1)
P2–C29	1.809(2)	N1–P2–C29	111.6(1)	O1–P1–O2–C12	110.2(1)
P2–C23	1.817(2)	N1–P2–C23	114.6(1)	C35–P2–N1–P1	–121.7(1)
C12–C13	1.403(2)	C29–P2–C35	103.0(1)	C29–P2–N1–P1	123.8(1)
C29–C30	1.388(2)	C23–P2–C35	108.6(1)	C23–P2–N1–P1	2.3(1)
O1–C1	1.386(2)	C23–P2–C29	106.7(1)		
O2–C12	1.396(2)				

Die Koordination der Phosphoratome ist erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch für P2 (103.0(1) – 114.6(1)°) und pyramidal für das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1 (97.2(1)° – 101.2(1)°). Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von 128.3(1)° und entspricht damit annähernd dem Winkel, welcher im entsprechenden Monochlorphosphan **14a** vorliegt (130.6(2)°). Der Austausch des Chloratoms durch eine zweite Aryloxygruppe hat demnach in diesem Fall keine Auswirkung auf den P–N–P-Bindungswinkel. Verglichen mit der Iminophosphoranyl-diaryloxyphosphan **19b** (138.1(1)°) ist der Winkel allerdings etwas kleiner. Die Bindungslängen zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe liegen im erwarteten Bereich zwischen einer P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung. Die P–C- und P–O-Atomabstände entsprechen jeweils einer P–C- bzw. P–O-Einfachbindung und auch die C–C-Bindungslängen zeigen keine Besonderheiten. Die Orientierung der $-P(OR')_2$ -Gruppe bezüglich der P–N–P-Brücke ist etwas unterschiedlich verglichen mit der in $Cy_3PNP(OPh)_2$ (**19b**). Während in **19b** ein Sauerstoffatom annähernd in der Ebene liegt, welche von P–N–P aufgespannt wird und das zweite O-Atom etwa senkrecht auf dieser Ebene zum Liegen kommt (Kapitel 4.1.4.1), teilt die P–N–P-Ebene in **20a** den O–P–O-Winkel nahezu in zwei Hälften (Abbildung 48). Diese Orientierung entspricht damit eher der, die im Monochlorphosphan **14a** vorliegt (Kapitel 3.1.4.1). Bei Betrachtung der beiden Aryloxygruppen in **20a** zeigt sich, dass die beiden sperrigen *tert*-Butylgruppen in unterschiedliche Richtungen zeigen und sich somit gut aus dem Weg gehen.

4.1.4.3 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-bis-(–)-menthylphosphit (**21a**)

Farblose Einkristalle von Triphenyliminophosphoranyl-bis-(–)-menthylphosphit (**21a**) wurden nach Umkristallisation aus Acetonitril erhalten. Das Phosphan kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Molekül und ist in Abbildung 49 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Die Koordination der Phosphoratome ist verzerrt tetraedrisch für P2 und pyramidal für das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1. Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von 148.1(3)° und ist somit etwa 20° größer als im Phosphan **20a**. Da beide Phosphane am Phosphonium-Phosphoratom Phenylsubstituenten tragen, sind die Unterschiede im P–N–P-Bindungswinkel auf die unterschiedlichen Reste am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom zurückzuführen. Auch bei der Orientierung der $-P(OR')_2$ -Gruppe bezüglich des Phosphonium-Phosphoratoms sind erhebliche Unterschiede zu der in **20a** erkennbar, was ebenfalls auf die verschiedenen Substituenten am entsprechenden Phosphoratom zurückzuführen ist. Die Bindungslängen zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom betragen 1.626(4) Å und 1.545(4) Å und liegen somit zwischen einer formalen P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung. Die P–C-Abstände entsprechen einer P–C-Einfachbindung und auch die P–O-Bindungslängen liegen mit 1.644(3) Å und 1.669(3) Å in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich.

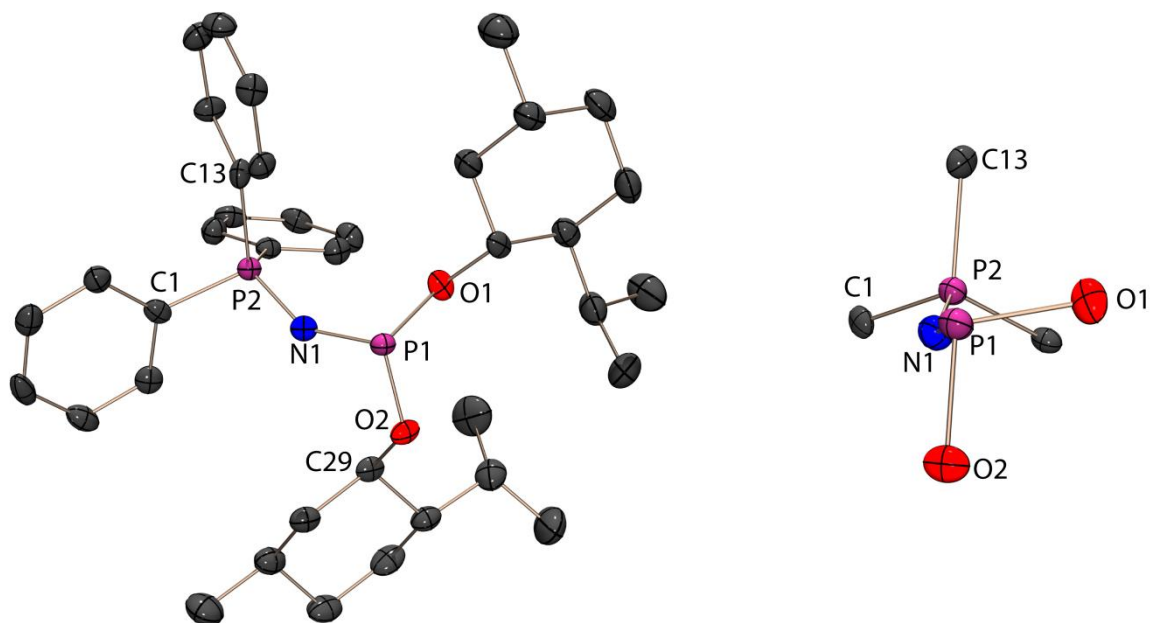


Abbildung 49: Molekülstruktur von **21a** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. links: asynmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; rechts: Lage der $-P(OR')_2$ -Gruppe; nur P-gebundene C-Atome abgebildet.

Tabelle 45: Ausgewählte Strukturparameter von **21a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.626(4)	P1–N1–P2	148.1(3)	P2–N1–P1–O2	–151.3(5)
P2–N1	1.545(4)	O1–P1–O2	102.0(2)	P2–N1–P1–O1	–46.0(5)
P1–O1	1.669(3)	O1–P1–N1	103.1(2)	N1–P1–O2–C29	12.4(4)
P1–O2	1.644(3)	O2–P1–N1	101.3(2)	O1–P1–O2–C29	–93.7(3)
P2–C1	1.823(4)	N1–P2–C1	108.3(2)	N1–P1–O1–C19	141.6(3)
P2–C7	1.818(4)	N1–P2–C7	113.6(2)	O2–P1–O1–C19	–113.6(3)
P2–C13	1.819(4)	N1–P2–C13	115.8(2)		
C1–C2	1.392(6)	C1–P2–C13	105.0(2)		
C29–C30	1.539(6)	C7–P2–C13	107.1(2)		
O1–C19	1.450(5)	C7–P2–C1	106.3(2)		
O2–C29	1.434(5)	C19–O1–P1	115.6(3)		
		C29–O2–P1	126.5(3)		

4.1.4.4 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyl-(S)-bi-2-naphthylphosphit (23a)

Nach einer Umkristallisation aus Acetonitril konnten farblose Einkristalle von **23a** gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen Molekülen und ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Molekülstruktur zeigt, dass durch die Verknüpfung eines (S)-1,1'-Bis-2-naphthol-Moleküls über die beiden Sauerstoffatome mit dem Phosphoratom ein sieben-gliedriger Ring entsteht. Dieser Ring ist stark verdreht, was in Abbildung 52 noch deutlicher zu erkennen ist. Ausgewählte Bindungsparameter können der Tabelle 46 entnommen werden. Die Abstände zwischen den Phosphor- und dem Stickstoffatom liegen zwischen 1.570(3) Å und 1.625(3) Å in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich zwischen einer formalen P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung. Die P–O-Bindungslängen nehmen Werte zwischen 1.675(3) Å und 1.683(3) Å an. Verglichen mit literaturbekannten Phosphanen in denen ebenfalls ein 1,1'-Bis-2-naphthol-Molekül über beide Sauerstoffatome an das Phosphoratom gebunden ist (Verbindungen **A** und **B**, Abbildung 50) zeigt sich eine gute Übereinstimmung der P–O-Bindungslängen. Im Phosphan **A** mit einer Phenylgruppe am Phosphoratom haben die P–O-Bindungen Längen von 1.664(5) Å und 1.675(6) Å, im Phosphan **B**, welches einen TMP-Substituenten am Phosphor trägt, 1.662(1) Å und 1.674(1) Å. [98,99]

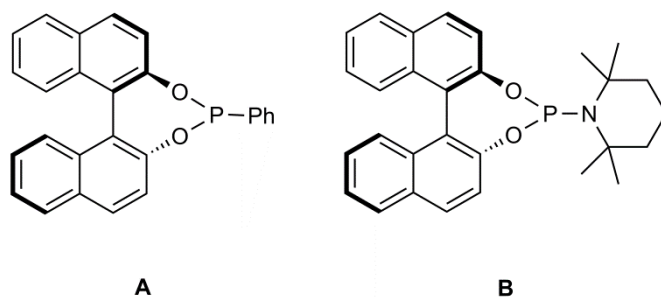


Abbildung 50: Literaturbekannte Verbindungen zum Vergleich der Strukturparameter.

Das $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratom P2 bzw. P4 ist verzerrt tetraedrisch von den drei Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen und dem Stickstoffatom umgeben, der Winkelbereich erstreckt sich von 106.0(2)° bis 116.2(2)° im Falle von P2 bzw. von 105.1(2)° bis 117.2(2)° bei P4. Das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom dagegen ist pyramidal koordiniert. Die Winkel um P1 liegen zwischen 96.8(2)° und 104.1(2)°. Am Phosphoratom P3 erstrecken sich die Bindungswinkel von 96.6(1)° bis 104.2(2)°. Der P–N–P-Winkel beträgt 134.4(2)° bzw. 135.6(2)° und liegt somit im Bereich der anderen Iminophosphoranyldiaryloxyphosphane. Die Lage der Sauerstoffatome bezogen auf die Phosphoniumgruppe ist in Abbildung 52 dargestellt und entspricht annähernd der in **20a**, in der die P–N–P-Ebene den O–P–O-Winkel nahezu halbiert. Die Orientierung der Sauerstoffatome unterscheidet sich somit deutlich von der in **19b** und **21a**, in welchen jeweils

ein Sauerstoffatom in der P–N–P-Ebene liegt. In Abbildung 52 ist des Weiteren die Verdrehung der beiden Naphthyl-Einheiten und der daraus resultierenden pyramidalen Koordination des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms P1 zu erkennen. Die entscheidenden Torsionswinkel C19–C28–C29–C38 und C19–C28–C29–C30 nehmen hierbei Werte von $49.9(5)^\circ$ bzw. $-128.9(4)^\circ$ an. Die Anordnung steht damit in Einklang mit der im Phosphan **A**, in dem der zu C19–C28–C29–C38 entsprechende Torsionswinkel einen Wert von $53.6(3)^\circ$ besitzt, unterscheidet sich allerdings leicht von der im freien (S)-(–)-BINOL. Der Torsionswinkel in letzterem beträgt 76.6° und ist somit etwa 25° größer.^[100]

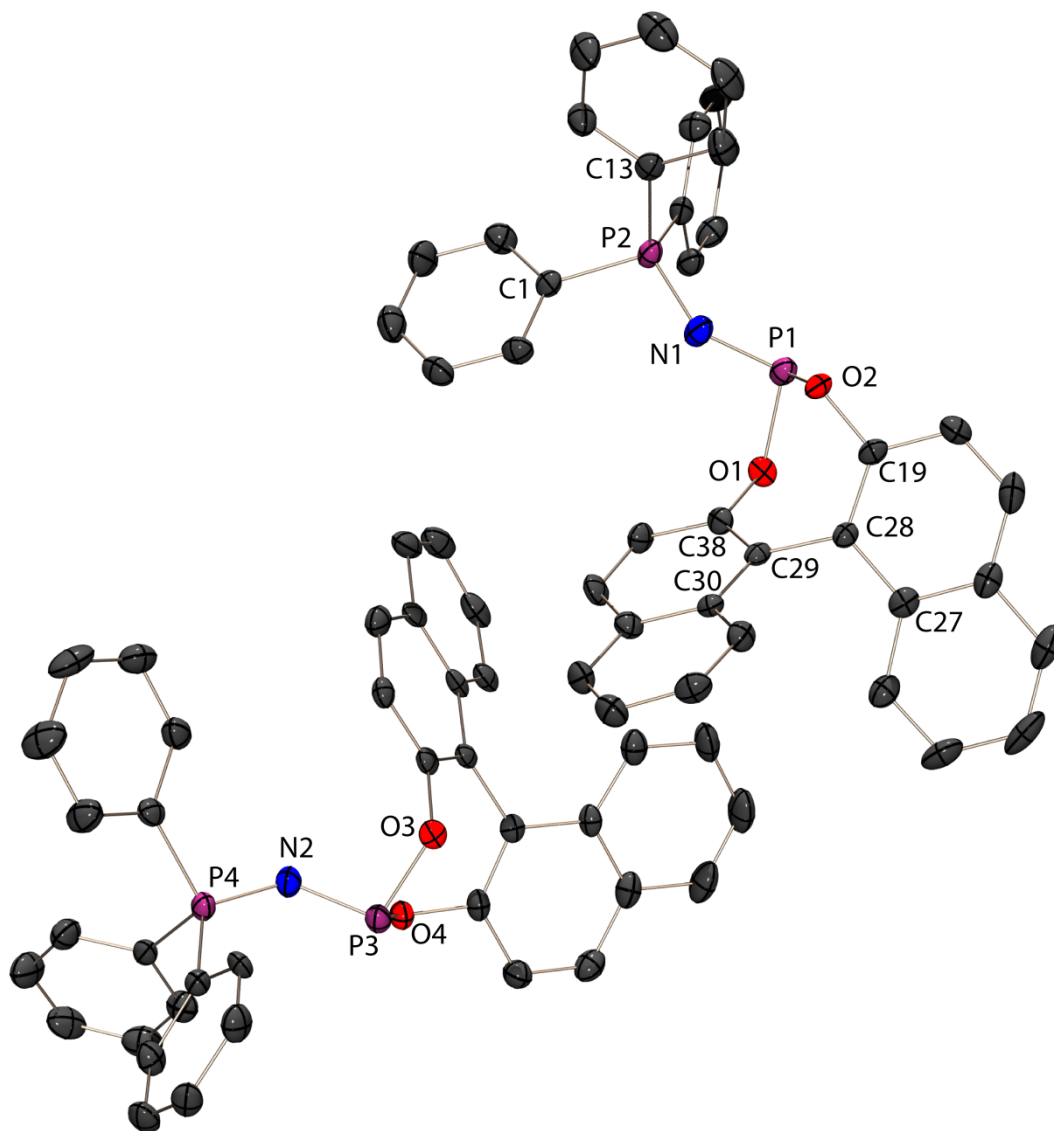


Abbildung 51: Molekülstruktur von **23a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

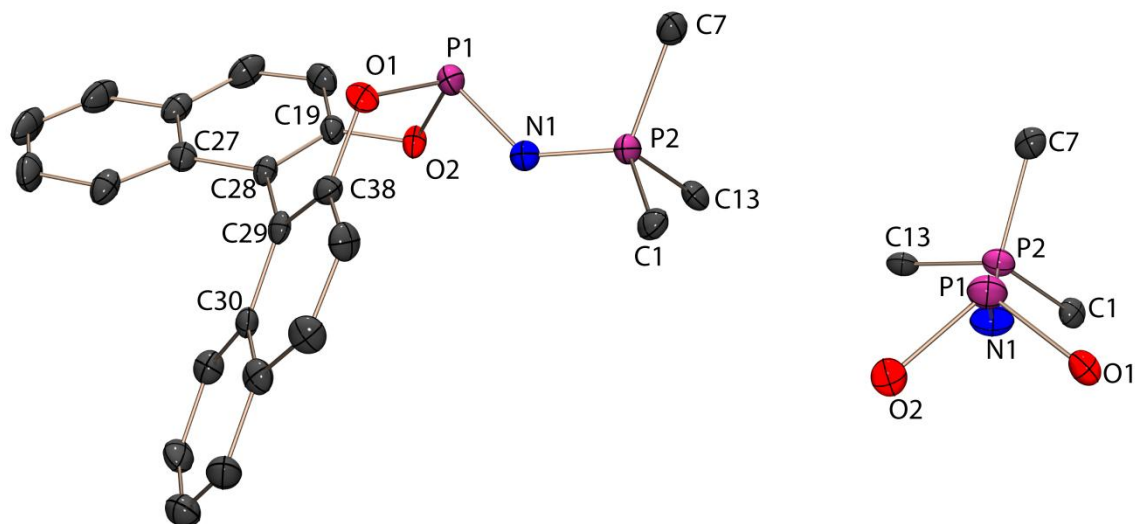


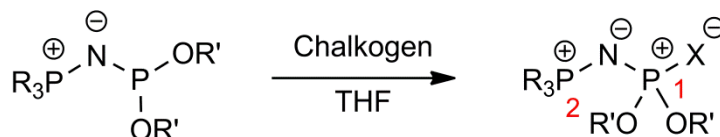
Abbildung 52: Molekülstruktur von **23a** im Kristall; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; links: eine Formeleinheit der asymmetrischen Einheit; bei den Phenylresten nur das P-gebundene C-Atom abgebildet; rechts: Lage der O-Atome bzgl. der Phosphoniumereinheit; nur P-gebundene C-Atome abgebildet.

Tabelle 46: Ausgewählte Strukturparameter von **23a**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
P1–N1	1.623(3)	P3–N2	1.625(3)	P2–N1–P1	134.4(2)	P4–N2–P3	135.6(2)
P2–N1	1.570(3)	P4–N2	1.572(3)	N1–P1–O1	104.1(2)	N2–P3–O3	104.2(2)
P1–O1	1.675(3)	P3–O3	1.678(3)	N1–P1–O2	96.8(2)	N2–P3–O4	97.6(2)
P1–O2	1.676(3)	P3–O4	1.683(3)	O1–P1–O2	97.1(1)	O3–P3–O4	96.6(1)
P2–C1	1.808(4)	P4–C39	1.800(4)	N1–P2–C1	109.8(2)	N2–P4–C45	110.7(2)
P2–C7	1.809(4)	P4–C45	1.800(4)	N1–P2–C7	116.2(2)	N2–P4–C51	110.2(2)
P2–C13	1.810(4)	P4–C51	1.800(4)	C1–P2–C7	106.0(2)	C45–P4–C51	107.8(2)
O1–C38	1.394(4)	O3–C76	1.389(4)	N1–P2–C13	111.4(2)	N2–P4–C39	117.2(2)
O2–C19	1.384(4)	O3–C57	1.387(4)	C1–P2–C13	106.3(2)	C45–P4–C39	105.4(2)
C1–C2	1.384(5)	C39–C40	1.388(5)	C7–P2–C13	106.5(2)	C51–P4–C39	105.1(2)
C19–C20	1.408(5)	C75–C76	1.409(5)	C19–O2–P1	119.0(2)	C76–O3–P3	119.4(2)
				C38–O1–P1	119.8(2)	C57–O4–P3	119.6(2)
Torsionswinkel [°]							
N1–P1–O1–C38	–51.4(3)			N2–P3–O3–C76	–51.6(3)		
N1–P1–O2–C19	151.9(3)			N2–P3–O4–C57	151.7(3)		
O2–P1–O1–C38	47.5(3)			O4–P3–O3–C76	48.0(3)		
O1–P1–O2–C19	46.6(3)			O3–P3–O4–C57	46.5(3)		
O1–P1–N1–P2	–126.5(3)			O3–P3–N2–P4	–127.0(3)		
O2–P1–N1–P2	134.3(3)			O4–P3–N2–P4	134.2(3)		
C38–C29–C28–C19	49.9(5)			C76–C67–C66–C57	50.2(5)		
C30–C29–C28–C19	–128.9(4)			C76–C67–C66–C65	–128.8(4)		
C38–C29–C28–C27	–127.3(4)			C68–C67–C66–C57	–126.8(4)		
C30–C29–C28–C27	53.9(5)			C68–C67–C66–C65	54.2(5)		

4.1.5 Oxidationen

Die Iminophosphoranyldiaryloxyphosphate, die im vorangegangenen Kapitel detailliert beschrieben worden sind, können durch Zugabe von elementarem Schwefel oder Selen leicht zu den entsprechenden Sulfiden bzw. Seleniden oxidiert werden.



Schema 30: Umsetzung von $R_3PNP(OR')_2$ mit Schwefel bzw. Selen.

R	R'	X	
Cy	Ph	S	69b
<i>p</i> Tol	Ph	S	69c
Ph	2- <i>t</i> Bu-6-Me-Ph	S	70a
Cy	Ph	Se	71b
<i>p</i> Tol	Ph	Se	71c

Die ^{31}P -NMR-Daten der erhaltenen Sulfide und Selenide sind in Tabelle 47 zusammengefasst. In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist die Oxidation des Phosphoratoms durch eine starke Hochfeldverschiebung des Signals zu erkennen. Während in den nicht-oxidierten Phosphanen **20a**, **19b** und **19c** das Dublett des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms bei einer chemischen Verschiebung zwischen 140.2 und 149.9 ppm erscheint (Kapitel 4.1.3), beobachtet man in den geschwefelten und selenierten Verbindungen **69b** – **71c** das Signal des entsprechenden Phosphoratoms deutlich hochfeldverschoben im Bereich zwischen 43.4 ppm und 53.3 ppm. Die chemische Verschiebung des Signals des Phosphonium-Phosphoratoms ändert sich dagegen kaum im Vergleich zu der nicht-oxidierten Form. Im Fall der selenierten Phosphate **71b** und **71c** sind die Signale bei 43.4 bzw. 45.9 ppm zudem von ^{77}Se -Satelliten begleitet, welche von dem Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern hervorgerufen werden. Die $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplung beträgt 889.1 Hz bei **71b** und 917.9 Hz im Falle von **71c**.

Tabelle 47: ^{31}P -NMR-Daten von **69b** – **71c**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		69b ^{a)}	69c ^{b)}	70a ^{c)}	71b ^{a)}	71c ^{b)}
	R=	Cy	<i>p</i> Tol	Ph	Cy	<i>p</i> Tol
	R'=	Ph	Ph	2- <i>t</i> Bu-6-Me-Ph	Ph	Ph
	X=	S	S	S	Se	Se
$\delta^{31}\text{P}$	P1	51.2 (d)	53.3 (d)	44.7 (d)	43.4 (d)	45.9 (d)
	P2	34.2 (d)	13.7 (d)	10.6 (d)	34.3 (d)	13.3 (d)
$\delta^{77}\text{Se}$		–	–	–	–134.8 (d)	–134.5 (d)
$^2J_{\text{PP}}$		24.7	32.1	48.5	23.4	30.5
$^1J_{\text{SeP}}$		–	–	–	889.1	917.9

a) aufgenommen in C_6D_6 ; b) aufgenommen in THF; c) aufgenommen in MeCN

4.1.5.1 Molekül und Kristallstrukturen

Von zwei Sulfiden und zwei Seleniden konnten Einkristalle gewonnen und die Molekülstrukturen mittels Röntgenbeugung ermittelt werden.

Das Sulfid $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{S})(\text{OPh})_2$ (**69b**), welches sich bei der Umsetzung des Phosphans **19b** mit Schwefel bildet, kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcba* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die komplette Molekülstruktur und ist in Abbildung 53 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 48 entnommen werden.

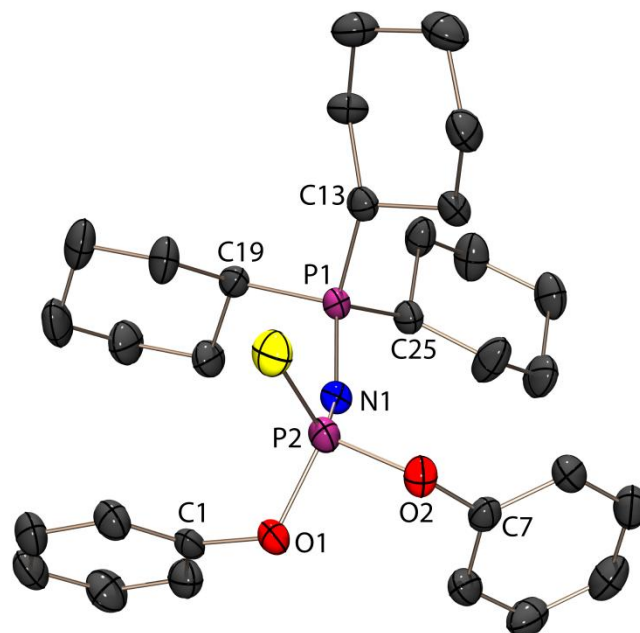


Abbildung 53: Molekülstruktur von **69b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Phosphoratome in **69b** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei bei P2 die Verzerrung ausgeprägter ist. Die Bindungswinkel um P1 erstrecken sich von $106.7(1)^\circ$ bis $113.0(1)^\circ$, der Winkelbereich um P2 ist mit $97.3(1)^\circ$ bis $122.1(1)^\circ$ deutlich größer. Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von $138.5(1)^\circ$ und entspricht damit dem Winkel, der im nicht-oxidierten Phosphan **19b** vorliegt ($138.1(1)^\circ$). Auch zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den literaturbekannten Iminophosphoranyldiaryloxyphosphansulfiden **A** und **B** (Abbildung 54), in denen der P–N–P-Winkel eine Größe von $134.7(1)^\circ$ bzw. $141.5(1)^\circ$ hat.^[97,101] Die P–N-Bindungslängen liegen mit $1.584(2) \text{ \AA}$ (P1–N1) und $1.572(2) \text{ \AA}$ (P2–N1) im Bereich zwischen einer formalen Doppel- und Einfachbindung. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den literaturbekannten Verbindungen **A** ($1.573(1) \text{ \AA}$ / $1.581(1) \text{ \AA}$)^[97] und **B** ($1.573(2) \text{ \AA}$ / $1.569(2) \text{ \AA}$).^[101] Im Vergleich mit den Bindungslängen im nicht-oxidierten Phosphan **19b** (P1–N1: $1.570(2) \text{ \AA}$; P2–N2: $1.599(2) \text{ \AA}$) zeigt sich, dass sich die Bindung zwischen dem Phosphonium-Phosphoratom P1 und N1 in **69b** leicht verlängert während die Bindung zwischen P2 und dem Stickstoffatom kürzer wird.

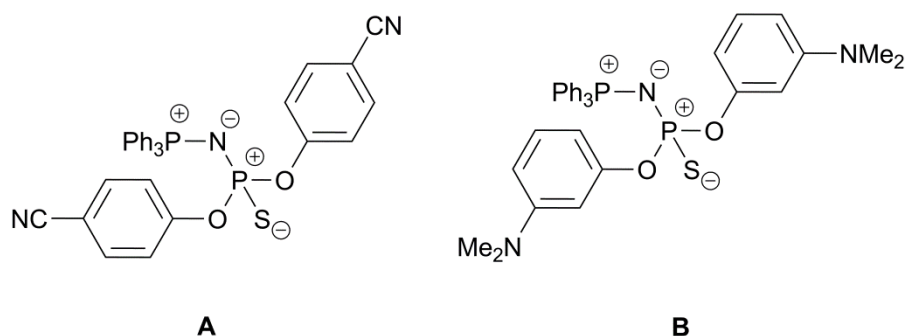


Abbildung 54: Literaturbekannte Iminophosphoranyldiaryloxyphosphansulfide zum Vergleich der Bindungsparameter.

Der Abstand zwischen dem Phosphor- und dem Schwefelatom beträgt 1.938(1) Å und entspricht damit einer formalen Phosphor-Schwefel-Doppelbindung ($P=S$: 1.954 Å).^[76] Des Weiteren ist die Bindung etwa gleich lang wie in den Vergleichsstrukturen **A** (1.927(1) Å) und **B** (1.938(1) Å). Die P–C- und C–C-Bindungslängen in den organischen Resten zeigen keine Besonderheiten und liegen in den erwarteten Bereichen. Bei Betrachtung der Lage der Sauerstoffatome sind keine großen Unterschiede zum nicht-oxidierten Phosphan **19b** zu erkennen (Abbildung 55). Der Torsionswinkel P1–N1–P2–O1 in **69b** beträgt $-110.4(2)^\circ$, der entsprechende Winkel in **19b** hat einen Wert von $-99.8(2)^\circ$. Die Oxidation des Phosphans hat demnach nur eine leichte Drehung der $-P(S)(OPh)_2$ -Gruppe zur Folge.

Tabelle 48: Ausgewählte Strukturparameter von **69b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.584(2)	P1–N1–P2	138.5(1)	O2–P2–N1–P1	$-110.4(2)$
P2–N1	1.572(2)	O1–P2–O2	97.3(1)	O1–P2–N1–P1	145.9(1)
P2–O1	1.617(1)	O1–P2–N1	105.7(1)	S1–P2–N1–P1	15.5(2)
P2–O2	1.609(1)	O2–P2–N1	109.3(1)	N1–P2–O1–C1	$-62.1(2)$
P2–S1	1.938(1)	S1–P2–N1	122.1(1)	S1–P2–O1–C1	73.6(2)
P1–C13	1.817(2)	S1–P2–O1	112.6(1)	O2–P2–O1–C1	$-174.5(1)$
P1–C19	1.818(2)	S1–P2–O2	107.1(1)		
P1–C25	1.822(2)	N1–P1–C13	111.7(1)		
C1–C2	1.374(3)	N1–P1–C19	111.0(1)		
C13–C14	1.533(3)	N1–P1–C25	107.5(1)		
O1–C1	1.399(2)	C13–P1–C19	106.7(1)		
O2–C7	1.397(2)	C13–P1–C25	113.0(1)		
		C19–P1–C25	106.9(1)		
		C1–O1–P2	122.3(1)		
		C7–O2–P2	123.9(1)		

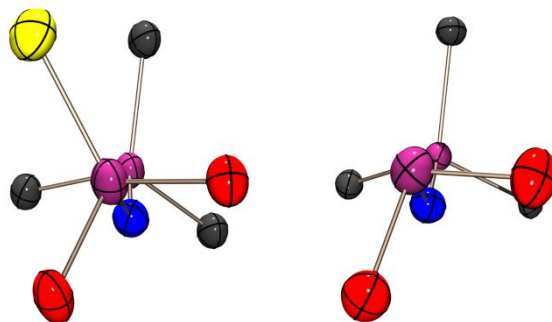


Abbildung 55: Molekülstrukturen von **69b** (links) und **19b** (rechts) im Kristall zum Vergleich der Lagen der Sauerstoffatome bzgl. der Phosphoniumgruppe. Aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene C-Atome abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch die Umsetzung von **20a** mit elementarem Schwefel kann das Sulfid **70a** dargestellt werden. Farblose Einkristalle dieser Verbindung konnten aus einem NMR-Rohr einer Produktlösung in Acetonitril erhalten werden. Das Sulfid kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Abbildung 56 ist die asymmetrische Einheit, welche aus einem Molekül besteht, dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 49 aufgeführt.

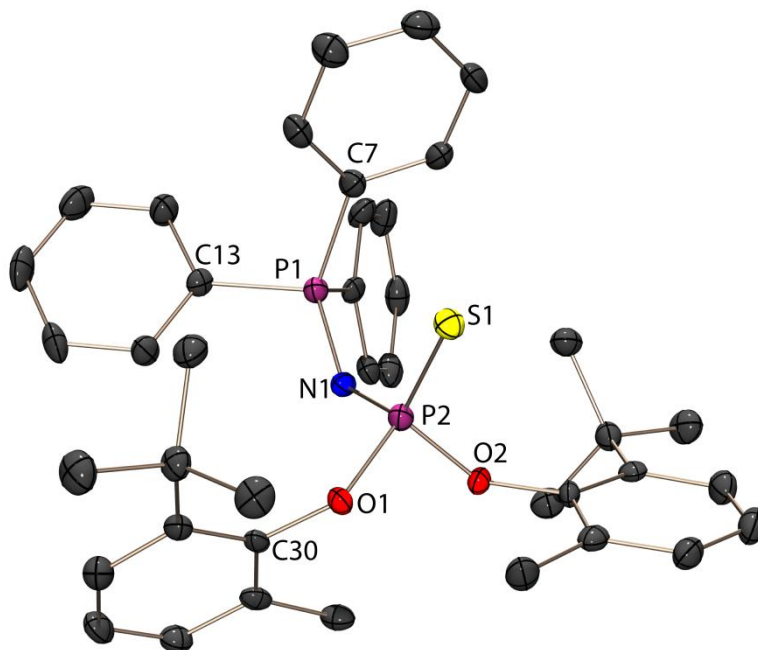


Abbildung 56: Molekülstruktur von **70a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden Phosphoratome P1 und P2 sind wie in der geschwefelten Verbindung **69b** verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei auch hier die Verzerrung bei P2 deutlicher ausfällt. Der Winkelbereich um P1 erstreckt sich von $105.5(1)^\circ$ bis $116.1(1)^\circ$, bei P2 liegen

die Bindungswinkel im Bereich zwischen $101.0(1)^\circ$ und $121.7(1)^\circ$. Der P–N–P-Winkel in **70a** hat einen Wert von $136.9(2)^\circ$ und entspricht somit annähernd dem Winkel im Sulfid **69b** ($138.5(1)^\circ$), ist aber etwa 9° größer als der im nicht-oxidierten Phosphan **20a** ($128.3(1)^\circ$). Beim Vergleich der P–N-Bindungslängen in **70a** mit denen in **20a** fällt wie beim Sulfid **69b** auf, dass der Abstand zwischen dem Phosphonium-Phosphoratom P1 und N1 in **70a** ($1.583(2) \text{ \AA}$) etwas länger ist als der entsprechende Atomabstand in **20a** ($1.571(1) \text{ \AA}$), während die Bindung zwischen dem Phosphoratom P2 zum Stickstoffatom N1 kürzer wird (**70a**: $1.594(2) \text{ \AA}$; **20a**: $1.640(1) \text{ \AA}$). Der P–S-Atomabstand beträgt $1.936(1) \text{ \AA}$ und liegt somit wie bei **69b** im Bereich einer Phosphor-Schwefel-Doppelbindung. Die P–C-Abstände entsprechen einer P–C-Einfachbindung und auch die P–O-Bindungslängen liegen mit $1.624(2) \text{ \AA}$ und $1.623(2) \text{ \AA}$ in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich. In Abbildung 57 ist die Lage des Schwefelatoms und die Orientierung der beiden Sauerstoffatome bezüglich der Phosphoniumgruppe dargestellt. Das Schwefelatom S1 befindet sich annähernd in der Ebene, die von P–N–P aufgespannt wird (Torsionswinkel S1–P2–N1–P1: $7.0(3)^\circ$). Die Lage der Sauerstoffatome entspricht annähernd der im nicht-oxidierten Phosphan. Die entscheidenden Torsionswinkel in **70a** betragen $133.9(2)^\circ$ (P1–N1–P2–O1) und $-120.3(2)^\circ$ (P1–N1–P2–O2), in **20a** nehmen die entsprechenden Winkel Werte von $126.4(1)^\circ$ (P2–N1–P1–O2) und $-134.0(1)^\circ$ (P2–N1–P1–O1) an.

Tabelle 49: Ausgewählte Strukturparameter von **70a**.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
P1–N1	1.583(2)	P1–N1–P2	136.9(2)	O2–P2–N1–P1	$-120.3(2)$
P2–N1	1.594(2)	O1–P2–O2	101.0(1)	O1–P2–N1–P1	133.9(2)
P2–O1	1.624(2)	O1–P2–N1	105.0(1)	S1–P2–N1–P1	7.0(3)
P2–O2	1.623(2)	O2–P2–N1	104.3(1)	N1–P2–O1–C30	3.0(3)
P2–S1	1.936(1)	S1–P2–N1	121.7(1)	S1–P2–O1–C30	136.3(2)
P1–C1	1.805(3)	S1–P2–O1	110.9(1)	O2–P2–O1–C30	$-105.2(2)$
P1–C7	1.802(3)	S1–P2–O2	111.7(1)		
P1–C13	1.808(3)	N1–P1–C1	109.8(1)		
C7–C8	1.394(4)	N1–P1–C7	116.1(1)		
C30–C31	1.405(4)	N1–P1–C13	110.3(1)		
O1–C30	1.402(3)	C1–P1–C7	107.9(1)		
O2–C19	1.407(3)	C1–P1–C13	105.5(1)		
		C7–P1–C13	106.6(1)		
		C30–O1–P2	131.1(2)		
		C19–O2–P2	130.2(2)		

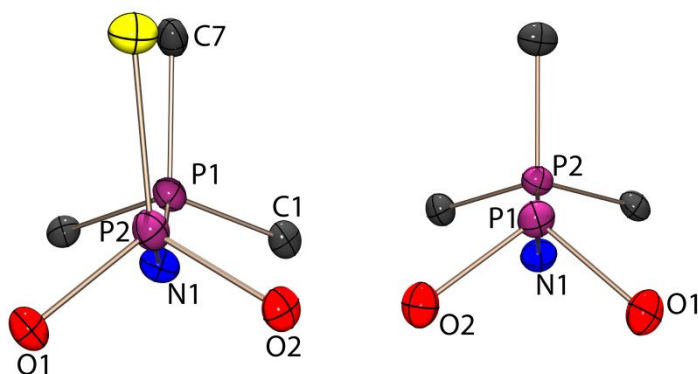


Abbildung 57: Molekülstrukturen von **70a** (links) und **20a** (rechts) im Kristall zum Vergleich der Lagen der Sauerstoffatome bzgl. der Phosphoniumgruppe; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene C-Atome abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Durch die Zugabe von elementarem Selen zu einer Lösung aus **19b** konnte das Selenid $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Se})(\text{OPh})_2$ (**71b**) dargestellt werden. Einkristalle von **71b**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einem NMR-Rohr erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit repräsentiert die komplette Molekülstruktur und ist in Abbildung 58 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 50 aufgelistet.

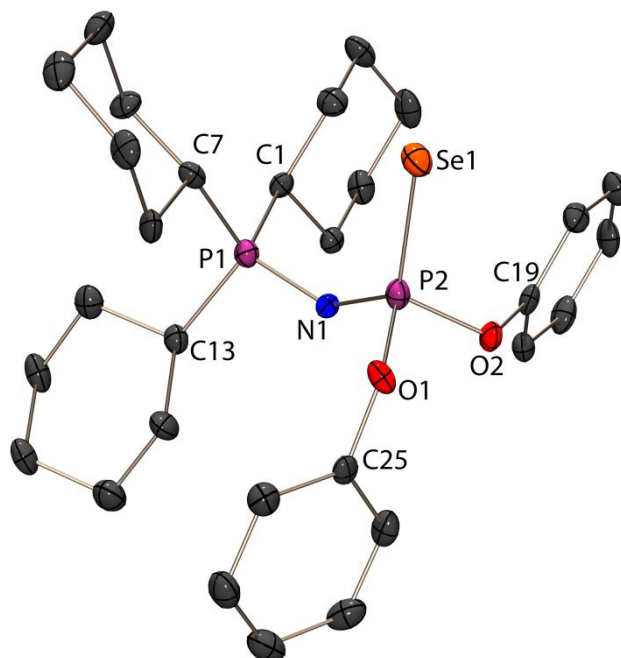


Abbildung 58: Molekülstruktur von **71b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 50: Ausgewählte Strukturparameter von **71b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.591(3)	P1–N1–P2	139.5(2)	O2–P2–N1–P1	–144.7(2)
P2–N1	1.570(3)	O1–P2–O2	97.2(1)	O1–P2–N1–P1	111.3(3)
P2–O1	1.609(2)	O1–P2–N1	109.8(1)	Se1–P2–N1–P1	–14.0(3)
P2–O2	1.625(2)	O2–P2–N1	106.3(1)	N1–P2–O1–C30	30.7(3)
P2–Se1	2.103(1)	Se1–P2–N1	121.9(1)	Se1–P2–O1–C30	164.4(2)
P1–C1	1.816(3)	Se1–P2–O1	106.4(1)	O2–P2–O1–C30	–79.6(3)
P1–C7	1.816(3)	Se1–P2–O2	112.5(1)		
P1–C13	1.818(3)	N1–P1–C1	110.7(1)		
C1–C2	1.534(4)	N1–P1–C7	111.0(2)		
C19–C20	1.384(4)	N1–P1–C13	107.4(2)		
O1–C25	1.405(4)	C1–P1–C7	107.1(1)		
O2–C19	1.400(4)	C1–P1–C13	107.3(2)		
		C7–P1–C13	113.4(2)		
		C25–O1–P2	123.3(2)		
		C19–O2–P2	122.9(2)		

Das Phosphonium-Phosphoratom P1 ist verzerrt tetraedrisch von den drei Kohlenstoffatomen der Cyclohexylringe und dem Stickstoffatom N1 umgeben. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen 107.1(1)° und 113.4(2)°. Das zweite Phosphoratom ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert, der Winkelbereich um dieses Atom ist jedoch deutlich größer (97.2(1)° - 121.9(1)°). Dieser Unterschied konnte auch schon bei den zuvor beschriebenen Sulfiden beobachtet werden. Der P–N–P-Bindungswinkel in **71b** hat einen Wert von 139.5(2)° und weicht damit nur sehr gering von dem Winkel im nicht-oxidierten Phosphan **19b** (138.1(1)°) ab. Verglichen mit der bisher einzigen strukturell charakterisierten Verbindung dieses Typs, Ph₃PNP(Se)(OPh)₂ zeigt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung. In diesem Selenid beträgt der P–N–P-Winkel 136.2(1)°. [35] Bei der Betrachtung der P–N-Bindungslängen kann auch beim Selenid **71b**, wie schon bei den Sulfiden **69b** und **70a**, der Trend beobachtet werden, dass die Bindung zwischen dem Phosphonium-Phosphoratom P1 und N1 im Vergleich zu der in **19b** länger wird, während sich die Bindung von P2 zum Stickstoffatom verkürzt. In Tabelle 51 sind zum Vergleich die P–N-Abstände von **71b** zusammen mit denen in **69b** und **19b** aufgeführt. Man erkennt, dass in der Reihenfolge **19b** – **69b** – **71b** die Bindungen zwischen P1 und N1 immer länger werden und sich die Bindungen zwischen P2 und N1 stetig verkürzen. Der Atomabstand zwischen dem Phosphoratom und dem Selenatom beträgt 2.103(1) Å und entspricht somit einer formalen Phosphor-Selen-Doppelbindung (2.093 Å). [53] Die Bindungslänge steht zudem im Einklang mit der in Ph₃PNP(Se)(OPh)₂, in der die P–Se-Bindung eine Länge von 2.082(1) Å hat. [35]

Tabelle 51: Vergleich der P–N-Bindungslängen in **19b**, **69b** und **71b**.

Bindungslängen [Å]			
	Cy ₃ PNP(OPh) ₂ (19b)	Cy ₃ PNP(S)(OPh) ₂ (69b)	Cy ₃ PNP(Se)(OPh) ₂ (71b)
P1–N1	1.570(2)	1.584(2)	1.591(3)
P2–N1	1.599(2)	1.572(2)	1.570(3)

Das Selenatom liegt annähernd in der Ebene, welche von P–N–P aufgespannt wird (Torsionswinkel P1–N1–P2–Se1: $-14.0(3)^\circ$). Damit entspricht die Lage des Selenatoms bezüglich der P–N–P-Brücke in etwa der des Schwefelatoms in **69b** (Torsionswinkel P1–N1–P2–S1: $15.5(2)^\circ$). Bezogen auf die Phosphoniumgruppe ist in **71b** jedoch eine Drehung der gesamten –NP(Se)(OPh)_2 -Ebene um etwa 30° im Uhrzeigersinn zu erkennen (siehe Abbildung 59).

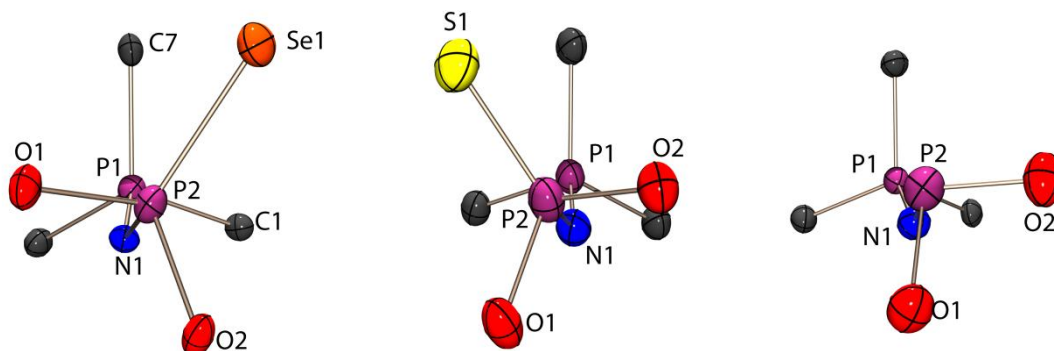


Abbildung 59: Molekülstrukturen von **71b** (links), **69b** (mitte) und **20a** (rechts) im Kristall zum Vergleich der Lagen der Sauerstoffatome bzgl. der Phosphoniumgruppe und der Position des Chalkogens; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene C-Atome abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Molekülstruktur von $p\text{Tol}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$ (**71c**) konnte anhand von aus THF gewonnenen Eiskristallen röntgenografisch ermittelt werden. Das Selenid kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Molekül und ist in Abbildung 60 gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter können der Tabelle 52 entnommen werden. Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $104.5(1)^\circ$ und $120.9(1)^\circ$, um P2 im Bereich zwischen $106.5(1)^\circ$ und $114.2(1)^\circ$. Der P–N–P-Winkel beträgt $139.4(2)^\circ$ und entspricht damit nahezu den Winkeln die in den Seleniden **71b** ($139.5(2)^\circ$) und $\text{Ph}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$ ($136.2(1)^\circ$)^[35] vorliegen. Die P–N-Bindungslängen sind mit $1.572(2) \text{ \AA}$ und $1.577(2) \text{ \AA}$ ähnlich groß und liegen im Bereich derer in $\text{Ph}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$ ($1.574(2) \text{ \AA}$ und $1.575(2) \text{ \AA}$). Im Vergleich mit **71b** zeigt sich jedoch, dass die Bindung zwischen dem Phosphonium-Phosphoratom und dem Stickstoffatom sowohl bei **71c** als auch bei $\text{Ph}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$ deutlich kürzer ist als in **71b**. In letzterem hat diese Bindung eine Länge von $1.591(3) \text{ \AA}$, in **71c** $1.577(2) \text{ \AA}$ und in $\text{Ph}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$ $1.574(2) \text{ \AA}$. Diese Unterschiede können durch die verschiedenen Reste am Phosphonium-Phosphoratom hervorgerufen werden, Arylgruppen im Fall von **71c** und $\text{Ph}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$, Alkylgruppen bei **71b**. Der Atomabstand zwischen dem Phosphor- und dem Selenatom in **71c** beträgt $2.074(1) \text{ \AA}$ und steht damit im Einklang mit dem entsprechenden Atomabstand in $\text{Ph}_3\text{PNP(Se)(OPh)}_2$ ($2.082(1) \text{ \AA}$). Verglichen mit der P–Se-Bindungslänge in **71b** ($2.103(1) \text{ \AA}$) ist diese Bindung in **71c** leicht verkürzt. Beim Vergleich des P–N–P–Se-Torsionswinkels in **71c** mit dem in **71b** sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Während in **71b** das Selenatom annähernd in der Ebene liegt die von P–N–P

aufgespannt wird (Torsionswinkel P1–N1–P2–Se1: $-14.0(3)^\circ$), befindet sich das Se-Atom in **71c** nicht in dieser Ebene. Der entsprechende Torsionswinkel in **71c** (P2–N1–P1–Se1) beträgt $101.1(1)^\circ$. Auch im Vergleich der Lage des Selenatoms in **71c** zu der in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Se})(\text{OPh})_2$ zeigen sich deutliche Unterschiede. In diesem Selenid hat der entsprechende Torsionswinkel P–N–P–Se einen Wert von $-57.6(2)^\circ$.

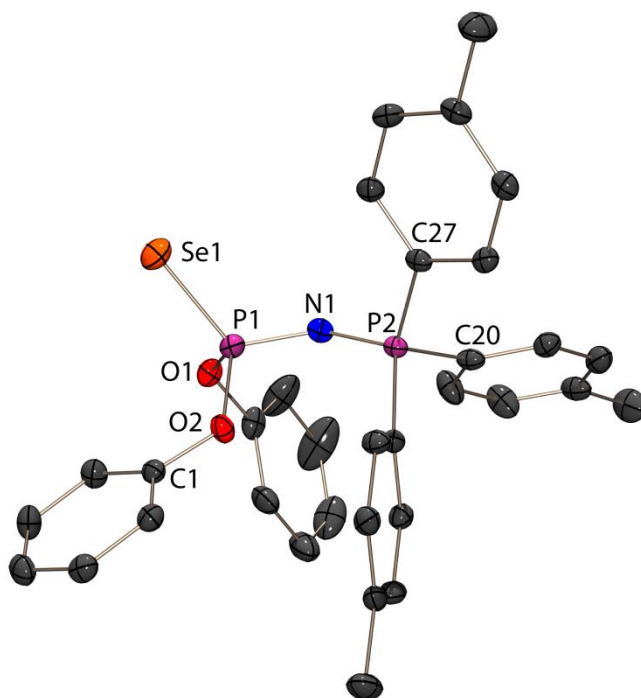


Abbildung 60: Molekülstruktur von **71c** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 52: Ausgewählte Strukturparameter von **71c**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.572(2)	P1–N1–P2	139.4(2)	O2–P1–N1–P2	$-27.6(3)$
P2–N1	1.577(2)	O1–P1–O2	104.7(1)	O1–P1–N1–P2	$-138.0(2)$
P1–O1	1.617(2)	O1–P1–N1	106.1(1)	Se1–P1–N1–P2	101.1(2)
P1–O2	1.614(2)	O2–P1–N1	104.5(1)	N1–P1–O1–C7	41.5(2)
P1–Se1	2.074(1)	Se1–P1–N1	120.9(1)	Se1–P1–O1–C7	171.4(2)
P2–C13	1.801(3)	Se1–P1–O1	106.3(1)	O2–P1–O1–C7	$-68.7(2)$
P2–C20	1.807(3)	Se1–P1–O2	113.0(1)		
P2–C27	1.802(3)	N1–P2–C13	114.2(1)		
C1–C2	1.383(4)	N1–P2–C20	107.4(1)		
C20–C21	1.392(4)	N1–P2–C27	111.4(1)		
O1–C7	1.406(4)	C13–P2–C20	106.5(1)		
O2–C1	1.396(3)	C13–P2–C27	107.7(1)		
		C20–P2–C27	109.5(1)		
		C7–O1–P1	121.7(2)		
		C1–O2–P1	127.4(2)		

4.2 Iminophosphoranyldiaminophosphane $R_3PNP(NR'_2)_2$

4.2.1 Allgemeines

Iminophosphoranyldiaminophosphane des Typs $R_3PNP(NR'_2)_2$ sind in der Literatur bisher wenig beschrieben. Lediglich vier Vertreter dieser Verbindungsklasse sind bekannt (Abbildung 61). Das erste Phosphan dieses Typs, $(Me_2N)_3PNP(NMe_2)_2$ konnte von KIRSANOV et. al im Jahr 1984 durch die Umsetzung des Iminophosphoranyldichlorphosphans $(Me_2N)_3PNPCl_2$ mit Dimethylamin hergestellt werden.^[30] Über diesen Reaktionsweg konnte kürzlich auch das Iminophosphoranyldiaminophosphan $Pyr_3PNPPyr_2$ durch die Umsetzung von Pyr_3PNPCl_2 mit Pyrrolidin erfolgreich dargestellt und isoliert werden.^[32] 1990 konnte von GRÜTZMACHER et al. mit $Ph_3PNP(NiPr_2)_2$ ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse hergestellt werden. Die Synthese erfolgte dabei durch die Umsetzung von *N*-Lithiotriphenylphosphazen Ph_3PNLi mit $(iPr_2N)_2PCl$.^[90] Sieben Jahre später veröffentlichten BERTRAND et al. schließlich eine dritte Synthesemöglichkeit, ausgehend von einem Nitrilimin und dessen Reaktion mit Trimethylphosphan. Auf diese Weise konnte das Phosphan $Me_3PNP(NiPr_2)_2$ hergestellt werden.^[102] Zwei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse, $Ph_3PNP(NEt_2)_2$ und $(Et_2N)_3PNP(NEt_2)_2$ wurden von L. RIESEL et al. im Jahre 1991 beschrieben. Bei den veröffentlichten Verbindungen handelt es sich nach heutigen Erkenntnissen jedoch vermutlich um die Monochlorphosphane $Ph_3PNP(Cl)(NEt_2)$ und $(Et_2N)_3PNP(Cl)(NEt_2)$.^[33,60] Die Signale des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms in den $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren erscheinen jeweils bei sehr tiefem Feld (181.0 ppm bzw. 180.8 ppm) und liegen somit im typischen Bereich der Iminophosphoranylaminochlorphosphane und nicht im erwarteten Bereich der Diaminophosphane (siehe Kapitel 3.2.3 und 4.2.3).

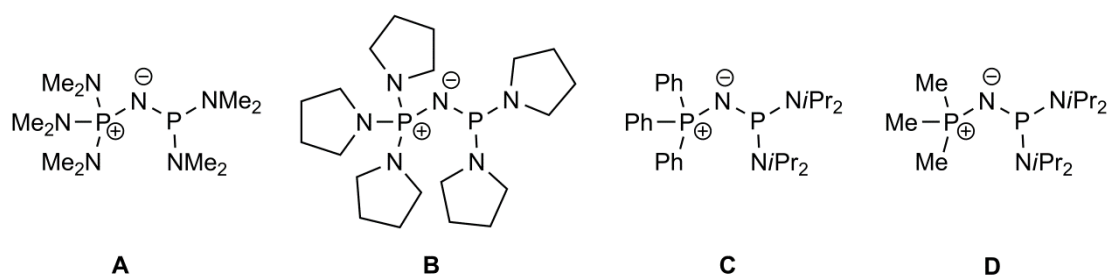
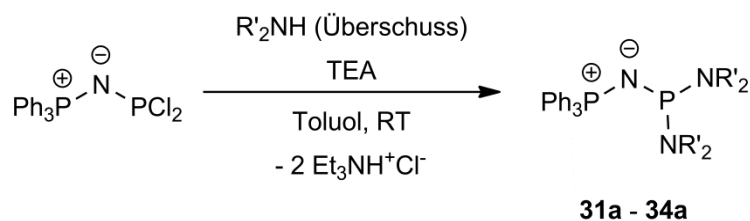


Abbildung 61: Literaturbekannte Iminophosphoranyldiaminophosphane.

4.2.2 Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit konnten weitere vier Vertreter dieser Verbindungsklasse hergestellt bzw. in Reaktionslösungen beobachtet werden (Abbildung 62). Die Synthese erfolgte dabei über die von KIRSANOV et al. beschriebene Methode durch die Umsetzung von Iminophosphoranyldichlorphosphanen mit sekundären Aminen, wie bereits in Kapitel 2.5.3.2 beschrieben. Dabei ist stets die Verwendung eines Überschusses an Amin nötig, da sonst das Monochlorphosphan oder Gemische an Mono- und Disubstitutionsprodukten vorliegen.



Schema 31: Synthese von Iminophosphoranyldiaminophosphanen.

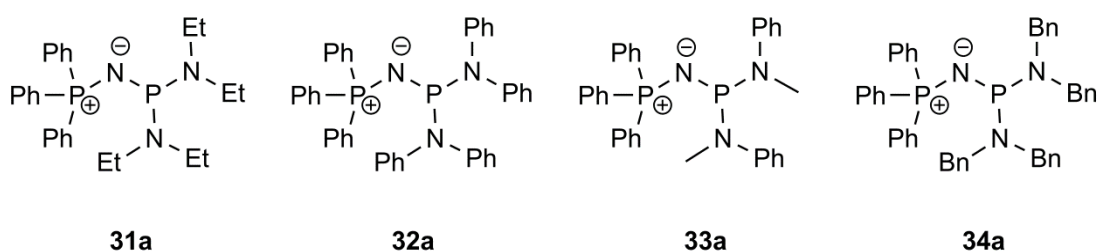


Abbildung 62: Neue Iminophosphoranyldiaminophosphate.

4.2.3 NMR-Spektroskopie

Die ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphoranyldiaminophosphate **31a** – **34a** sind in Tabelle 53 zusammengefasst. Die Verbindungen zeigen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum die erwarteten zwei Dubletts für ein AB-Spinsystem. Das Signal des Phosphonium-Phosphoratoms erscheint bei hohem Feld zwischen 5.7 und 12.9 ppm, das Dublett des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms dagegen erwartungsgemäß bei tiefem Feld, im Bereich zwischen 96.7 und 107.2 ppm. Verglichen mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Iminophosphoranylaminochlorverbindungen $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NR}'_2)_2$ (Kapitel 2.5.3.2, Tabelle 15) zeigt sich eine deutliche Hochfeldverschiebung des Signals des $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratoms während sich die chemische Verschiebung des Phosphonium-Phosphoratoms kaum ändert. Auch bei den $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten sind deutliche Unterschiede erkennbar. In den Diaminophosphanen **31a** – **34a** liegen die Kopplungskonstanten in einem Bereich zwischen 112.7 Hz und 136.2 Hz, in den entsprechenden Amino-chlorphosphanen **27a** – **29a** sind die Kopplungskonstanten der geminalen Kopplung jeweils deutlich kleiner (69.4 Hz – 77.5 Hz). Im Vergleich der ^{31}P -NMR-

Daten von **31a** – **34a** mit denen der literaturbekannten Iminophosphoranyldiaminophosphane **A** ($\delta = 104.7, 23.6$ ppm; $^2J_{PP} = 107$ Hz)^[30], **B** ($\delta = 93.7, 10.2$ ppm; $^2J_{PP} = 102.1$ Hz)^[32], **C** ($\delta = 70.1, -2.5$ ppm; $^2J_{PP} = 124.0$ Hz)^[90] und **D** ($\delta = 76.2, 4.8$ ppm; $^2J_{PP} = 157$ Hz)^[102] zeigt sich meist eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 53: ^{31}P -NMR-Daten der Monochlorphosphane **31a-34a** (aufgenommen in Toluol); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		31a	32a	33a	34a
$\delta^{31}\text{P}$	$-\text{PR}_3$	5.7	12.5	12.9	7.6
	$-\text{P}(\text{NR}'_2)$	101.7	98.3	96.7	107.2
$^2J_{PP}$		112.7	136.2	126.8	116.5

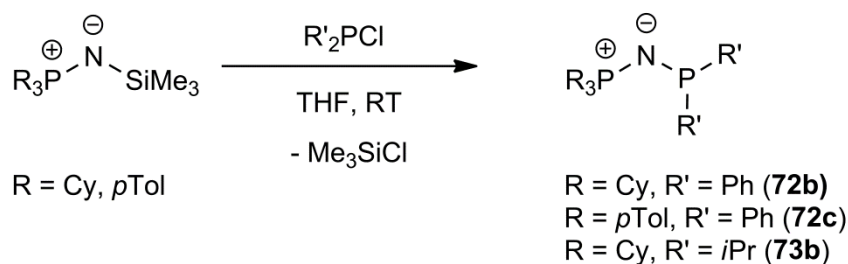
4.3 Iminophosphoranyldialkyl- und -diarylphosphane $\text{R}_3\text{PNPR}'_2$

4.3.1 Allgemeines

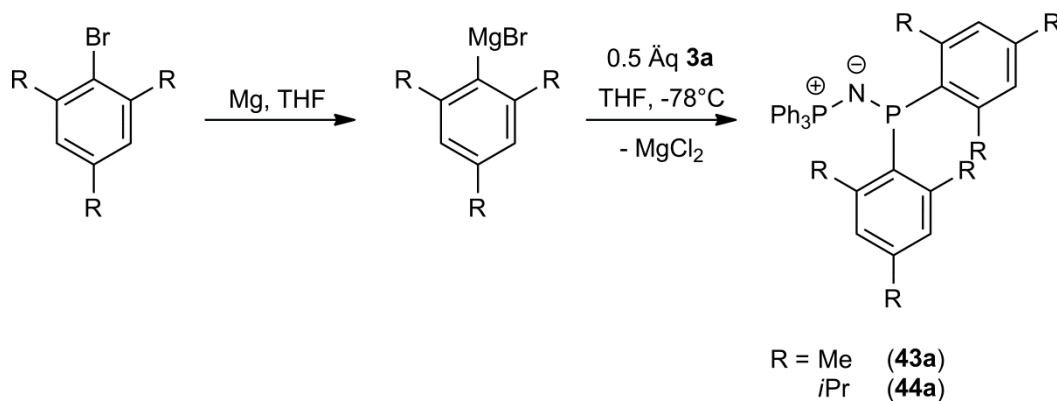
Das erste Iminophosphoranyl-substituierte Phosphan des Typs $\text{R}_3\text{PNPR}'_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$; $\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) konnte im Jahre 1968 von SCHMIDBAUR et al. hergestellt werden. Die Synthese von $\text{Me}_3\text{PNPMe}_2$ erfolgte dabei ausgehend von *N*-Lithium-imino-trimethylphosphoran Me_3PNLi und dessen Reaktion mit Chlordimethylphosphan unter Abspaltung von Lithiumchlorid.^[103] Ein Jahr später veröffentlichten NÖTH et al. die Synthese von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$, jedoch nicht über den oben beschriebenen Reaktionsweg, sondern ausgehend von *N*-[(Trimethylsilyl)imino]triphenylphosphoran $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ und dessen Reaktion mit Ph_2PCl .^[104] Der Vorteil letzterer Methode liegt darin, dass als Nebenprodukt Trimethylsilylchlorid entsteht, welches deutlich leichter abgetrennt werden kann als das entstehende LiCl bei der Syntheseroute von SCHMIDBAUR.

4.3.2 Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**), $p\text{Tol}_3\text{PNPPh}_2$ (**72c**) und $\text{Cy}_3\text{PNP}i\text{Pr}_2$ (**73b**) drei weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse über den von Nöth et al. beschriebenen Syntheseweg dargestellt werden. **72b** und **72c** konnten dabei als Reinstanzen isoliert und eingehend charakterisiert werden. Das Phosphan **73b** konnte in der Reaktionslösung als Hauptprodukt beobachtet und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Synthesen erfolgen ausgehend von den *N*-(Trimethylsilylimino)phosphoranen $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$ ($\text{R} = \text{Cy}, p\text{Tol}$) durch die Umsetzung mit einer äquimolaren Menge $\text{R}'_2\text{PCl}$ ($\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}$) unter Abspaltung von TMS-Chlorid (Schema 32).


 Schema 32: Synthese der Iminophosphoranyldiaryl- und dialkylphosphate **72b**, **72c** und **73b**.

Darüber hinaus konnten zwei weitere Iminophosphoranyldiarylphosphate über einen anderen Reaktionsweg hergestellt werden. Bei dieser Syntheseroute werden die Iminophosphoranyldichlorphosphate R₃PNPCL₂ mit Aryl-Grignard-Reagenzien (siehe Kapitel 2.5.4.3) umgesetzt (Schema 33).


 Schema 33: Synthese der Iminophosphoranyldiarylphosphate **43a** und **44a**.

4.3.3 NMR- Spektroskopie

Die ³¹P-NMR-Daten der Iminophosphoranyldiaryl- und dialkylphosphate sind in Tabelle 54 zusammengefasst. Beide Phosphoratome liefern im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum erwartungsgemäß jeweils ein Dublett. Das Signal des Phosphonium-Phosphoratoms erscheint dabei bei hohem Feld im Bereich zwischen 13.6 ppm und 34.9 ppm. Das Dublett, welches vom σ³λ³-Phosphoratom hervorgerufen wird liegt etwas tieffeldverschoben im Bereich zwischen 40.0 ppm und 68.9 ppm. Damit liegen die Resonanzen des Phosphan-Phosphoratoms bei diesen Verbindungen deutlich weiter im Hochfeld als beispielsweise bei den Iminophosphoranyldiphenoxyphosphanen, in denen das Signal des σ³λ³-Phosphoratoms bei einer chemischen Verschiebung zwischen 132.7 ppm und 165.4 ppm zu finden ist. Verglichen mit literaturbekannten Iminophosphoranyldiaryl- und dialkylphosphanen zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung in den Resonanzen der Phosphoratome (Ph₃PNPPh₂: 15.9 / 39.4 ppm; Ph₃PNP(CF₃)₂: 25.7 / 55.0 ppm; *i*Pr₃PNPPh₂: 38.9 / 42.4 ppm).^[104,105,106]

Die ²J_{PP}-Kopplungskonstanten in den Iminophosphoranyldiaryl- und dialkylphosphanen unterscheiden sich zum Teil recht deutlich voneinander. Die größte geminale Kopplung

beobachtet man bei **43a** (127.4 Hz), die kleinste hat einen Wert von 54.6 Hz (**73b**). Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Substituenten an beiden Phosphor-
atomen zurückzuführen, Arylgruppen im Falle von **43a** und Alkylgruppen bei **73b**.

Tabelle 54: ^{31}P -NMR-Daten der Iminophosphoranyldiaryl- und dialkylphosphane; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	72b ^{a)}	72c ^{a)}	73b ^{b)}	43a ^{b)}	44a ^{b)}
$\delta^{31}\text{P}$ -P(R' ₂)	40.0 (d)	40.9 (d)	68.9 (d)	40.7 (d)	43.4 (d)
-PR ₃	34.9 (d)	17.9 (d)	25.6 (d)	13.6 (d)	14.7 (d)
$^2J_{\text{PP}}$	77.5	105.6	54.6	127.4	120.6

a) aufgenommen in C₆D₆; b) aufgenommen in THF

4.3.4 Molekül- und Kristallstrukturen

4.3.4.1 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenylphosphan (**72b**)

Einkristalle von Cy₃PNPPh₂ (**72b**), die für eine Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung geeignet waren, konnten nach Umkristallisation des farblosen Feststoffs aus Acetonitril erhalten werden. Das Phosphan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül (Abbildung 63) und zeigt eine Fehlordnung zweier Kohlenstoffatome eines Cyclohexylrings. Das *ortho*-C-Atom C20 und das *meta*-C-Atom C23 sind dabei jeweils auf zwei Positionen fehlgeordnet. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 56 entnommen werden. Das Phosphonium-Phosphoratom P2 ist erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um dieses Atom liegen zwischen 106.1(1)° und 112.8(1)°. Das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1 ist dagegen pyramidal von den beiden Kohlenstoffatomen und dem Stickstoffatom umgeben. Die Winkel betragen 98.2(1)°, 101.3(1)° und 103.9(1)°. Der P–N–P-Bindungswinkel hat einen Wert von 124.2(1)°. Verglichen mit anderen literaturbekannten Phosphanen dieses Typs zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. In Ph₃PNPPh₂ hat der P–N–P-Bindungswinkel eine Größe von 128.1(1)°, in *i*Pr₃PNPPh₂ 126.6(2)°. [35,106] Im Vergleich zu dem Winkel im Dichlorphosphan Cy₃PNPCL₂ (**3b**) (151.1(1)°) oder dem im Diphenoxyphosphan Cy₃PNP(OPh)₂ (**19b**) (138.1(1)°) sind jedoch deutliche Unterschiede erkennbar, was den Einfluss der verschiedenen Substituenten am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom auf den P–N–P-Bindungswinkel verdeutlicht. Die P–N-Bindungslängen betragen 1.579(2) Å (P2–N1) und 1.675(2) Å (P1–N1) und liegen somit im erwarteten Bereich zwischen einer formalen P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Bindungslängen in Ph₃PNPPh₂ (1.563(2) Å / 1.662(2) Å) und *i*Pr₃PNPPh₂ (1.584(3) Å / 1.659(3) Å). Die P–C-Abstände liegen zwischen 1.826(2) Å und 1.849(3) Å und entsprechen somit einer P–C-Einfachbindung. Auch die C–C-Bindungslängen in den Phenyl- und Cyclohexylringen zeigen keine Besonderheiten und liegen in den erwarteten Bereichen.

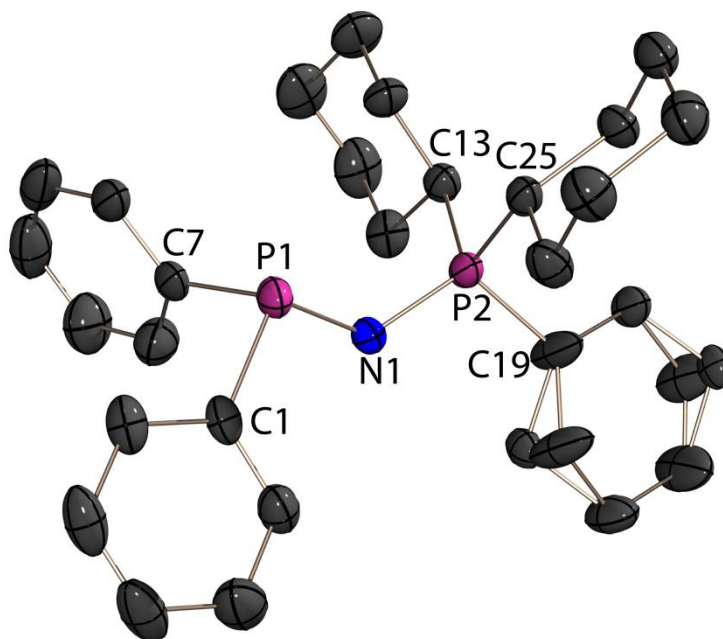


Abbildung 63: Molekülstruktur von **72b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 55: Ausgewählte Strukturparameter von **72b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.675(2)	P1–N1–P2	124.2(1)	C1–P1–N1–P2	–149.8(2)
P2–N1	1.579(2)	C1–P1–C7	98.2(1)	C7–P1–N1–P2	108.7(2)
P1–C1	1.832(2)	C1–P1–N1	101.3(1)	P1–N1–P2–C13	–78.5(2)
P1–C7	1.849(3)	C7–P1–N1	103.9(1)	P1–N1–P2–C19	162.0(2)
P2–C13	1.839(2)	N1–P2–C13	112.8(1)	P1–N1–P2–C25	41.7(2)
P2–C19	1.826(3)	N1–P2–C19	108.6(1)		
P2–C25	1.838(2)	N1–P2–C25	112.8(1)		
C1–C2	1.402(3)	C13–P2–C19	107.8(1)		
C13–C14	1.540(3)	C13–P2–C25	106.1(1)		
		C19–P2–C25	108.6(2)		

4.3.4.2 Kristallstruktur von Tri-*para*-tolyliminophosphoranyldiphenylphosphan (**72c**)

Auch von dem Iminophosphoranyl-substituierten Diphenylphosphan *p*Tol₃PNPPh₂ (**72c**) konnten nach Umkristallisation aus Acetonitril Einkristalle gewonnen werden und die Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Das Phosphan kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*–1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst ein ganzes Molekül und ist in Abbildung 64 dargestellt. Ausgewählte Bindungsparameter können der Tabelle 56 entnommen werden. Die Koordination der Phosphoratome ist verzerrt tetraedrisch für P1 (105.5(1)° - 114.3(1)°) und pyramidal beim $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P2 (99.8(1)° - 103.0(1)°). Der P–N–P-Winkel hat einen Wert von 125.3(3)° und entspricht damit

annähernd den Winkeln, die in **72b** ($124.2(1)^\circ$), $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ ($128.1(1)^\circ$)^[35] und $i\text{Pr}_3\text{PNPPh}_2$ ($126.6(2)^\circ$)^[106] vorliegen. Auch bei den Bindungslängen zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die P–N-Bindungslängen liegen mit $1.569(2)$ Å und $1.672(2)$ Å zwischen einer formalen Phosphor-Stickstoff-Einfach- und Doppelbindung. Die P–C-Abstände entsprechen jeweils einer P–C-Einfachbindung und auch die C–C-Bindungslängen zeigen keine Besonderheiten und liegen in den erwarteten Bereichen.

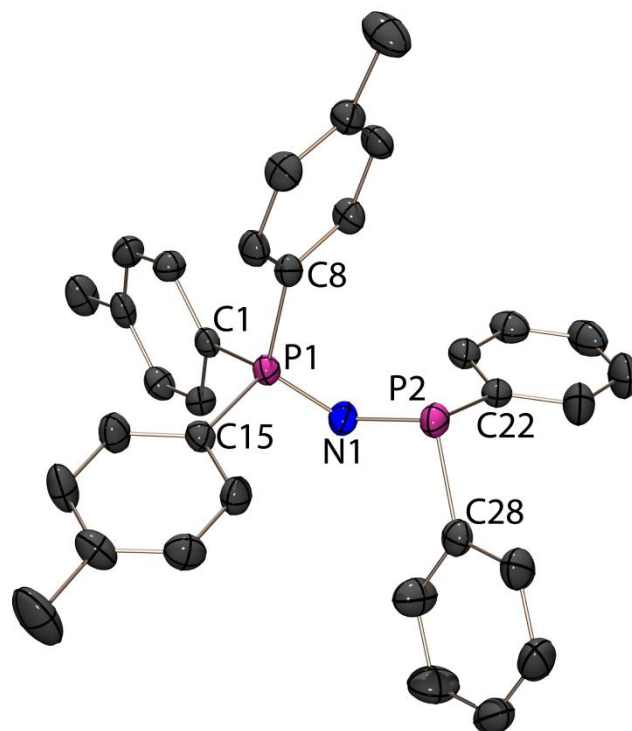


Abbildung 64: Molekülstruktur von **72c** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 56: Ausgewählte Strukturparameter von **72c**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.569(2)	P1–N1–P2	125.3(1)	C22–P2–N1–P1	–131.1(1)
P2–N1	1.672(2)	C22–P2–C28	99.8(1)	C28–P2–N1–P1	126.0(1)
P2–C22	1.847(2)	C22–P2–N1	101.4(1)	P2–N1–P1–C1	151.4(1)
P2–C28	1.846(2)	C28–P2–N1	103.0(1)	P2–N1–P1–C8	30.8(2)
P1–C1	1.803(2)	N1–P1–C1	108.1(1)	P2–N1–P1–C15	–91.6(1)
P1–C8	1.810(2)	N1–P1–C8	114.3(1)		
P1–C15	1.803(2)	N1–P1–C15	113.9(1)		
C1–C2	1.389(3)	C1–P1–C8	108.3(1)		
C22–C23	1.387(3)	C8–P1–C15	106.3(1)		
		C1–P1–C15	105.5(1)		

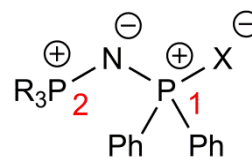
4.3.5 Eigenschaften und Reaktivität

4.3.5.1 Oxidationen

Durch Zugabe von elementarem Schwefel oder Selen zu Lösungen der Iminophosphoranyldiarylphosphane **72b** und **72c** können diese leicht zu den entsprechenden Sulfiden $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**74b**) und $p\text{Tol}_3\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (**74c**) bzw. zum Selenid $p\text{Tol}_3\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (**75c**) oxidiert werden. Die Oxidation ist in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren vor allem bei der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zu erkennen (Tabelle 57), welche deutlich kleiner sind als in den entsprechenden nicht-oxidierten Phosphanen. Dieser Trend konnte auch schon bei den Oxidationen anderer Iminophosphoranyl-substituierter Phosphane beobachtet werden. Im Fall des Selenids **75c** ist das Signal bei 35.7 ppm zudem von ^{77}Se -Satelliten begleitet, welche vom Isotopomeren mit einem ^{77}Se -Kern hervorgerufen werden. Die $^1J_{\text{SeP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 727.1 Hz, ein typischer Wert für eine direkte P-Se-Kopplung bei einer formalen P=Se-Doppelbindung.^[82]

Tabelle 57: ^{31}P -NMR-Daten von **74b-75c** (aufgenommen in C_6D_6); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		74b	74c	75c
R=		Cy	<i>p</i> Tol	<i>p</i> Tol
R'=		Ph	Ph	Ph
X=		S	S	Se
$\delta^{31}\text{P}$	P1	41.3 (d)	44.4 (d)	35.7 (d)
	P2	38.2 (d)	16.4 (d)	17.3 (d)
$\delta^{77}\text{Se}$		–	–	–132.9 (d)
$^2J_{\text{PP}}$		6.7	1.7	3.5
$^1J_{\text{SeP}}$		–	–	727.1



Von dem Selenid **75c** konnten zudem Einkristalle aus einem NMR-Rohr gewonnen werden und die Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung ermittelt werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 65 dargestellt. Sie umfasst ein komplettes Molekül **75c** und ein Benzol-Solvensmolekül, welches aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ist. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 58 entnommen werden. Die beiden Phosphoratome in **75c** sind jeweils verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkelbereich um P1 erstreckt sich von $103.7(2)^\circ$ bis $118.7(2)^\circ$, die Winkel um das Phosphoratom P2 nehmen Werte zwischen $106.1(2)^\circ$ und $114.3(2)^\circ$ an. Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $135.6(3)^\circ$ und ist damit etwa 10° größer als der entsprechende Winkel im nicht-oxidierten Phosphan **72c** ($125.3(1)^\circ$). Die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und dem Stickstoffatom haben Längen von $1.580(4) \text{ \AA}$ (P2–N1) und $1.608(4) \text{ \AA}$ (P1–N1). Im Vergleich mit den P–N-Bindungslängen im nicht-oxidierten Phosphan **72c** zeigt sich, dass die Bindung zwischen dem Phosphonium-Phosphoratom P2 und dem Stickstoffatom N1 etwas länger ist als die entsprechende Bindung in **72c** ($1.569(2) \text{ \AA}$), während der Atomabstand zwischen P1 und N1 etwas kürzer wird ($1.672(2) \text{ \AA}$ in **72c**). Dieser Trend konnte bereits in den Kristallstrukturen anderer Sulfide und Selenide, die in vorangegangenen Kapiteln

beschrieben worden sind, beobachtet werden. Der Abstand zwischen dem Phosphoratom und dem Selenatom beträgt 2.115(2) Å und liegt somit in einem typischen Bereich einer formalen Phosphor-Selen-Doppelbindung. Im Vergleich der Bindungswinkel und –längen mit denen im literaturbekannten Selenid $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (P–N: 1.579(3) Å / 1.621(4) Å; P–Se: 2.133(2) Å; $\angle \text{P–N–P}$: 131.3(3)°) zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. Die Orientierung der $-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ -Gruppe bezüglich der P–N–P-Brücke bzw. der Phosphonium-Gruppe ist in Abbildung 66 zusammen mit der der $-\text{PPh}_2$ -Gruppe in **72c** dargestellt. Dabei ist eine Drehung der Gruppe in **75c** zu erkennen.

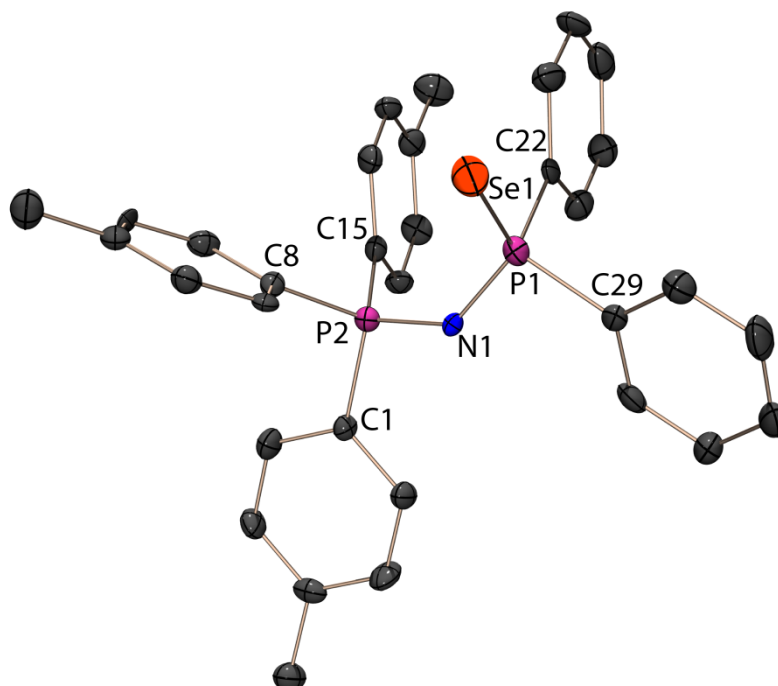


Abbildung 65: Molekülstruktur von **75c** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome und das Benzol-Solvensmolekül aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 58: Ausgewählte Strukturparameter von **75c**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.608(4)	P1–N1–P2	135.6(3)	C22–P1–N1–P2	–59.0(4)
P2–N1	1.580(4)	C22–P1–C29	104.0(2)	C29–P1–N1–P2	–169.0(4)
P1–Se1	2.115(2)	C22–P1–N1	108.3(2)	Se1–P1–N1–P2	68.0(4)
P1–C22	1.816(5)	C29–P1–N1	103.7(2)	P1–N1–P2–C1	174.5(3)
P1–C29	1.806(5)	Se1–P1–N1	118.7(2)	P1–N1–P2–C8	–66.9(4)
P2–C1	1.789(5)	Se1–P1–C22	110.5(2)	P1–N1–P2–C15	57.1(4)
P2–C8	1.806(5)	Se1–P1–C29	110.5(2)		
P2–C15	1.795(5)	N1–P2–C1	108.3(2)		
C1–C2	1.383(7)	N1–P2–C8	114.3(2)		
C29–C30	1.383(8)	N1–P2–C15	113.3(2)		
		C1–P2–C8	106.5(2)		
		C8–P2–C15	107.8(2)		
		C1–P2–C15	106.1(2)		

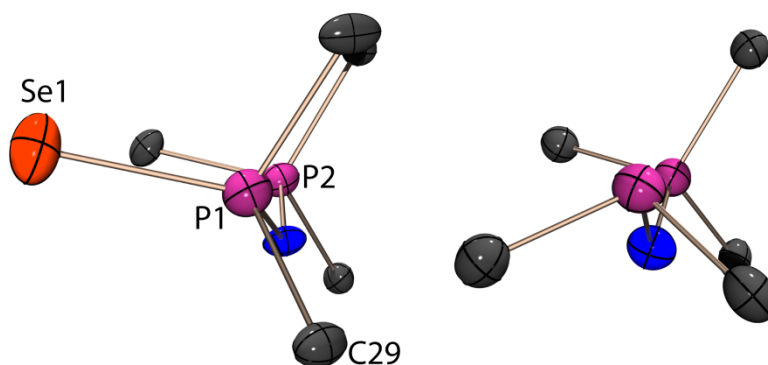
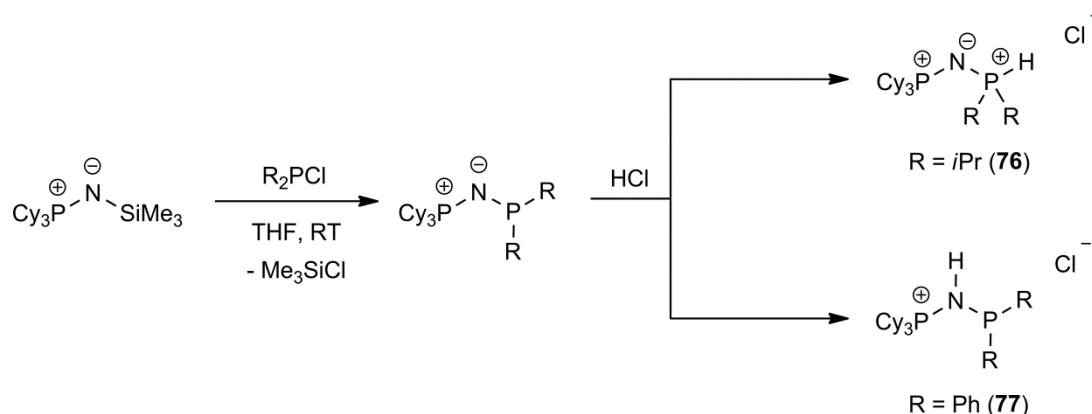


Abbildung 66: Molekülstrukturen von **75c** (links) und **72c** (rechts) im Kristall; Orientierung der –P(Se)Ph₂-Gruppe bzgl. der Phosphoniumgruppe in **75c** im Vergleich zu der der PPh₂-Gruppe in **72c**; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene Kohlenatome abgebildet; thermische Auslenkungs-ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.3.5.2 HCl-Addukte

Die Iminophosphoranyl substituierten Phosphane sind, wie auch die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Mono- und Dichlorphosphane, hydrolyseempfindliche Substanzen. Die Synthese und Lagerung erfolgt ausschließlich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss. Spuren von Wasser oder HCl in den Reaktionslösungen können zu einer Spaltung der P–N–P-Brücke und somit zur Bildung von Hydrolyseprodukten führen. Geringe Mengen an HCl können allerdings anstatt zur Spaltung auch eine Protonierung der Phosphane zur Folge haben, wobei die entsprechenden HCl-Addukte entstehen. So konnte bei der Umsetzung von Cy₃PNSiMe₃ mit Chlordiisopropylphosphan als Nebenprodukt das HCl-Addukt [Cy₃PNP(H)*i*Pr₂]Cl (**76**) in der Reaktionslösung beobachtet werden (³¹P-NMR: δ [ppm] = 41.6(d), 31.8(d); ²J_{PP} = 15.3 Hz, ¹J_{PH} = 520.0 Hz). Die Protonierung erfolgt in diesem Fall am Phosphoratom und nicht am Stickstoffatom, was eindeutig durch die große direkte ¹J_{PH}-Kopplungskonstante belegt werden kann. Zusätzlich konnten von diesem HCl-Addukt auch Einkristalle gewonnen werden und die Molekülstruktur durch Röntgenbeugung bestimmt werden.

Die Protonierung erfolgt jedoch nicht immer am Phosphoratom, auch das Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe kann durch geringe Mengen HCl in der Reaktionslösung protoniert werden. So konnten bei einer Umsetzung von Cy₃PNSiMe₃ mit Chlordiphenylphosphan auch Kristalle des am Stickstoff protonierten HCl-Addukts, [Cy₃PN(H)PPh₂]Cl (**77**) erhalten und die Molekülstruktur aufgeklärt werden.


 Schema 34: Bildung der HCl-Addukte **76** und **77**.

Das HCl-Addukt **76** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 67) repräsentiert die gesamte Molekülstruktur und zeigt eine Fehlordnung in einem Cyclohexylring. Das am Stickstoffatom protonierte Phosphan **77** kristallisiert dagegen im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P-1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit dieses HCl-Addukts ist in Abbildung 68 dargestellt und umfasst ebenfalls ein komplettes Molekül. Ausgewählte Strukturparameter beider Hydrochloride können der Tabelle 59 entnommen werden. Die Koordination der beiden Phosphoratome in **76** ist jeweils verzerrt tetraedrisch, wobei die Verzerrung bei P1 deutlich stärker ausfällt. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $98.8(2)^\circ$ und $124.1(2)^\circ$, der Winkelbereich um P2 erstreckt sich von $105.6(2)^\circ$ und $113.2(2)^\circ$. Das Phosphonium-Phosphoratom P2 in **77** ist ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert ($104.5(1)^\circ - 115.6(1)^\circ$), das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom P1 weist dagegen eine pyramidale Koordination auf. Der Winkelbereich um dieses Atom erstreckt sich von $101.8(1)^\circ - 105.0(1)^\circ$. Die P–N-Bindungen in **76** sind mit $1.573(4) \text{ \AA}$ und $1.585(4) \text{ \AA}$ in etwa gleich lang und deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungen im Hydrochlorid **77** ($1.707(2) \text{ \AA}$ und $1.642(2) \text{ \AA}$). Im Vergleich der P–N-Bindungslängen in **77** mit denen im unprotonierten Phosphan $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (P1–N1: $1.675(2) \text{ \AA}$, P2–N1: $1.579(2) \text{ \AA}$) zeigt sich zudem, dass sich in **77** sowohl die Bindung zwischen P1 und N1, als auch die zwischen P2 und dem Stickstoffatom verlängert. Die Protonierung am Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe führt demnach erwartungsgemäß zu einer Verlängerung der P–N-Bindungen. Der P–N–P-Bindungswinkel in **77** hat einen Wert von $123.7(1)^\circ$ und steht damit in Einklang mit dem entsprechenden Winkel im unprotonierten Phosphan **72b** ($124.2(1)^\circ$). Im HCl-Addukt **76**, welches am Phosphoratom protoniert ist, liegt dagegen eine deutlich stärker gewinkelte Anordnung vor. Der P–N–P-Winkel in diesem Hydrochlorid beträgt $139.1(2)^\circ$ und ist somit etwa 15° größer als in **77**. Die Bindung zwischen dem Phosphoratom und dem Proton in **76** hat eine Länge von $1.33(4) \text{ \AA}$ und ist somit nur geringfügig länger als in den literaturbekannten Phosphoniumsalzen $[\text{Ph}_3\text{PH}][\text{ClO}_4]$ ($1.25(5) \text{ \AA}$),^[107] $[\text{Ph}_3\text{PH}]_2[\text{SnCl}_6]$ ($1.285(3) \text{ \AA}$),^[108] oder $[(2\text{-MePh})_3\text{PH}][\text{BCl}_4]$ ($1.289(2) \text{ \AA}$),^[109] jedoch deutlich kürzer als im Triphenylphosphoniumbromid $[\text{Ph}_3\text{PH}][\text{Br}]$, in dem die P–H Bindung eine Länge von $1.61(9) \text{ \AA}$

aufweist.^[110] Der N–H-Atomabstand in **77** beträgt 0.831 Å. Damit ist die Bindung nur geringfügig länger als die in [(Me₂N)₃P(H)SiMe₃][Cl] (**V6**), dem HCl-Addukt des *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorans **1e**, in dem der N–H-Abstand 0.78(2) Å beträgt (Kapitel 2.2.2.1). Im HCl-Addukt **77** bilden sich zudem zwischen der NH-Gruppe und dem Chloratom, wie in der Elementarzelle in Abbildung 69 zu erkennen ist, Wasserstoffbrückenbindungen aus. Im Vergleich mit anderen Molekülstrukturen mit einer N–H⋯Cl-Wasserstoffbrückenbindung zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung in den Abständen und Winkeln. Der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Chloridion beträgt 3.137(3) Å in **77**, und ist somit in einem vergleichbaren Bereich mit literaturbekannten N–H⋯Cl-Wasserstoffbrücken, in denen die Abstände 3.158(1) Å, 3.095(1) Å und 3.291(1) Å betragen.^[40] Auch mit **V6** zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. In diesem HCl-Addukt beträgt der entsprechende Abstand 3.166(1) Å. Der N–H⋯Cl-Winkel in **77** hat einen Betrag von 159.0° und ist somit 16° kleiner als der entsprechende Winkel in **V6**. Es liegt somit bei **77** eine etwas stärker gewinkelte Wasserstoffbrückenbindung vor. Im Hydrochlorid **76** liegen hingegen keine Wasserstoffbrückenbindungen vor, jedoch kann auch in dieser Struktur eine Wechselwirkung zwischen der PH-Einheit und dem Cl-Anion beobachtet werden. Der Abstand zwischen dem Proton H1, welches am Phosphoratom gebunden ist, zum Chloridion beträgt 2.60(4) Å und ist somit deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (2.95 Å)^[111]

Tabelle 59: Ausgewählte Strukturparameter von **76** und **77**.

Bindungslängen [Å]	76	77	Bindungswinkel [°]	76	77
P1–N1	1.573(4)	1.707(2)	P1–N1–P2	139.1(2)	123.7(1)
P2–N1	1.585(4)	1.642(2)	N1–P1–H1	124.1(2)	–
P1–H1	1.33(4)	–	P2–N1–H1	–	123.8
N1–H1	–	0.831	P1–N1–H1	–	111.4
P1–C19	1.816(4)	1.836(3)	C19–P1–C25	–	102.3(1)
P1–C22	1.818(4)	–	N1–P1–C25	–	105.0(1)
P1–C25	–	1.841(3)	N1–P1–C19	113.7(2)	101.8(1)
P2–C1	1.824(4)	1.816(3)	N1–P1–C22	109.1(2)	–
P2–C7	1.819(6)	1.823(3)	C19–P1–C22	110.8(2)	–
P2–C13	1.825(4)	1.821(3)	C19–P1–H1	98.8(2)	–
C1–C2	1.542(5)	1.550(4)	C22–P1–H1	99.2(2)	–
C19–C20	1.529(6)	1.392(4)	N1–P2–C1	113.2(2)	111.6(1)
			N1–P2–C7	105.6(2)	109.1(1)
			N1–P2–C13	111.9(2)	104.5(1)
			C7–P2–C13	108.0(2)	115.6(1)
			C1–P2–C7	111.5(2)	107.4(1)
			C1–P2–C13	106.5(2)	108.7(1)

Tabelle 60: Wasserstoffbrückenbindung in **77**.

Wasserstoffbrückenbindung: Abstände [Å] und Winkel [°]				
N1–H1⋯Cl1	d (N–H)	d (H⋯Cl)	d (N⋯Cl)	< (N–H⋯Cl)
	0.831	2.35	3.137(3)	159.0

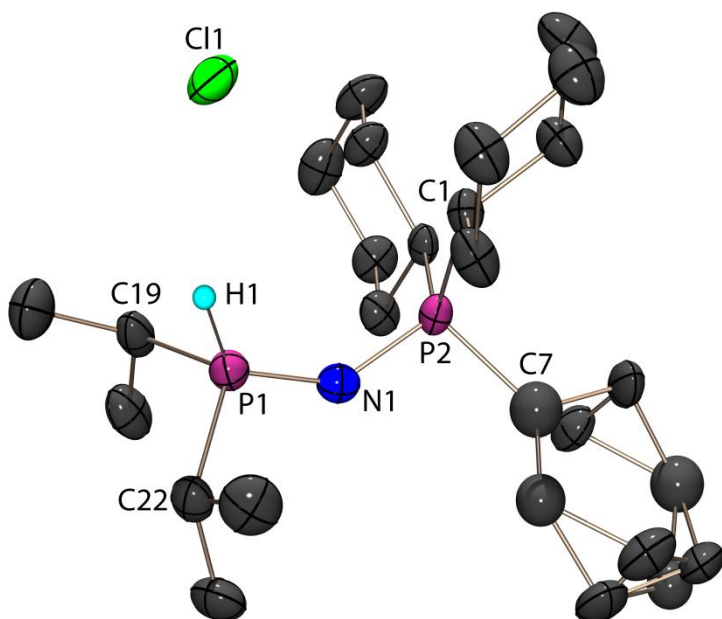


Abbildung 67: Molekülstruktur von **76** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

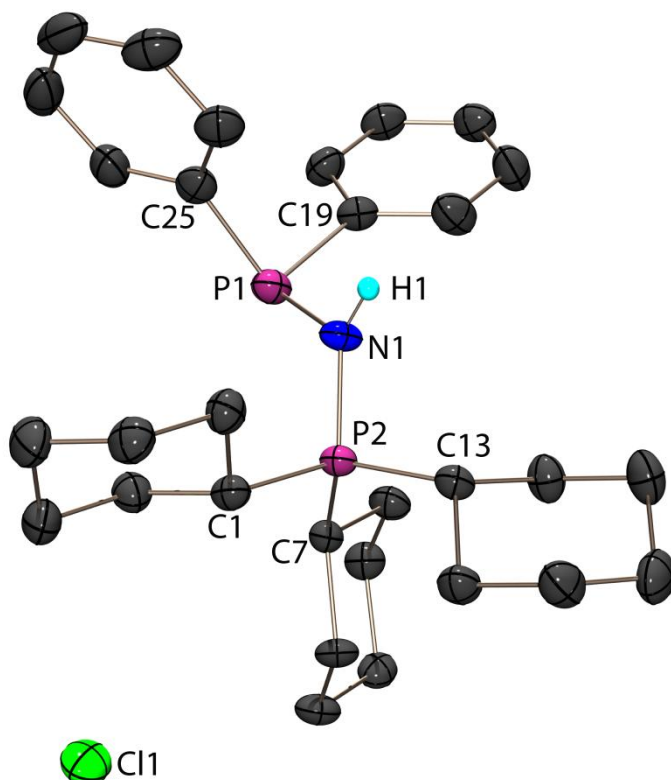


Abbildung 68: Molekülstruktur von **77** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

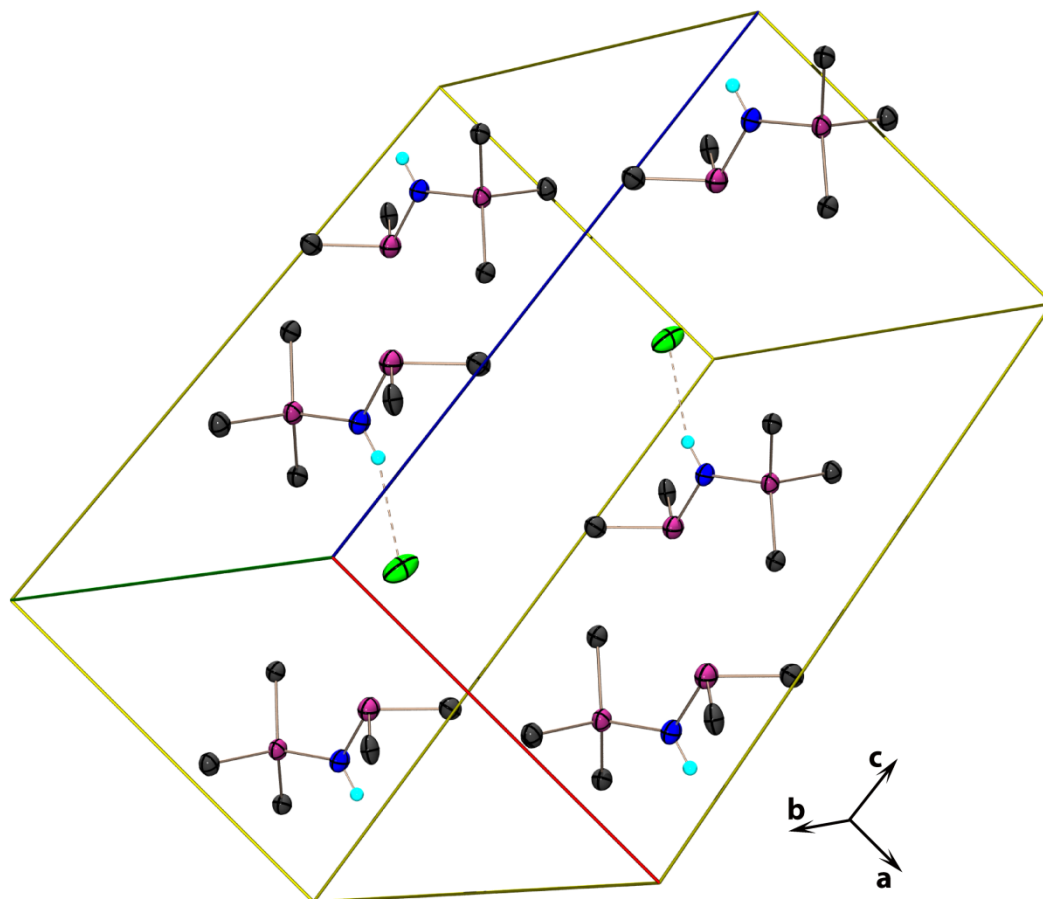
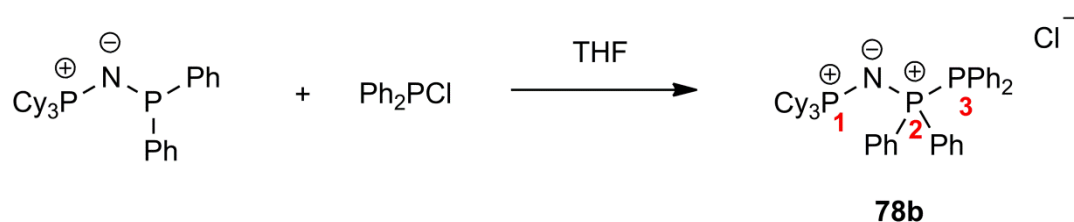


Abbildung 69: Kristallstruktur von **77**; Elementarzelle; Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur das an Phosphor gebundene Kohlenstoffatom dargestellt; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome ebenfalls nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.3.5.3 Reaktion mit Phosphor-Elektrophilen

In den Iminophosphoranylphosphanen des Typs $R_3PNPR'_2$ ($R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$) sind prinzipiell zwei nukleophile Positionen vorhanden, welche mit einem Elektrophil eine Reaktion eingehen können: das Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe und das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom. So stellt sich die Frage, an welcher Position bevorzugt eine Reaktion mit einem Elektrophil stattfindet. Nach dem HSAB-Konzept sollte bei Verwendung eines harten Elektrophils, wie beispielsweise dem Proton, die Reaktion am härteren Zentrum stattfinden, im Fall der Iminophosphoranylphosphate demnach am Stickstoffatom. Mit einem weichen Elektrophil sollte die Reaktion stattdessen eher am Phosphoratom stattfinden. Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, dass diese These nicht so einfach bestätigt werden kann. Es kann sowohl das am Stickstoff protonierte HCl-Addukt $[\text{Cy}_3\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2][\text{Cl}]$ (**77**), als auch das Reaktionsprodukt einer Protonierung am Phosphoratom, $[\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{H})(i\text{Pr})_2][\text{Cl}]$ (**76**), erhalten und deren Existenz durch die Molekülstrukturen bestätigt werden. Die Bildung der beiden Hydrochloride zeigt somit, dass beide Positionen im Molekül eine Reaktion mit dem Proton

eingehen können. Welche Position bevorzugt ist hängt vermutlich vom Imino-
 phosphoranylphosphan und dessen Substituenten an beiden Phosphoratomen ab. Bei
 Verwendung von Phosphorelektrophilen, welche nach dem HASB-Konzept eher weiche
 Elektrophile darstellen, findet die Reaktion erwartungsgemäß bevorzugt am Phosphor-
 atom statt. So konnten NÖTH et. al zeigen, dass bei der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit
 Chlor- oder Bromdiphenylphosphan stets die Reaktion am Phosphoratom stattfindet und
 das Heptaphenyltriphosphornitridchlorid $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Ph})_2(\text{PPh}_2)][\text{Cl}]$ (**78a**) bzw. das
 Bromid $[\text{Ph}_3\text{PNP}-(\text{Ph})_2(\text{PPh}_2)][\text{Br}]$ (**79a**) erhalten wird.^[112] Diese Reaktivität konnte bei
 der Umsetzung des Iminophosphoranylphosphans $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**) mit dem Chlor-
 diphenylphosphan bestätigt werden. Bei der Reaktion entsteht ein Reaktionsprodukt,
 welches mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie zweifelsfrei als das Phosphazen
 $[\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Ph})_2(\text{PPh}_2)][\text{Cl}]$ (**78b**) identifiziert werden kann. Der nukleophile Angriff
 erfolgt somit in diesem Fall erwartungsgemäß durch das Phosphoratom des Imino-
 phosphoranylphosphans unter der Ausbildung einer P–P-Bindung. Die Reaktion läuft dabei
 ohne Zugabe einer Lewis Säure ab, was erneut auf den Elektronenreichtum der
 Iminophosphoranylphosphane hindeutet, da viele Phosphinophosponium-Kationen des
 Typs $[\text{R}_3\text{P}-\text{PR}'_2]^+$ zwar aus einer Umsetzung der Phosphane PR_3 mit Chlorphosphanen
 $\text{R}'_2\text{PCl}$ erhalten werden können, jedoch stets die Zugabe einer Lewis Säure wie AlCl_3
 oder GaCl_3 erforderlich ist.^[113]



Schema 35: Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ mit Chlordiphenylphosphan.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **78b** ist in Abbildung 70 dargestellt und zeigt das
 Signalmuster eines AMX-Spinsystems mit je einem Signal für die drei anisochronen
 und anisogamen Phosphoratome. Alle drei Signale spalten dabei jeweils aufgrund der
 Kopplung zu den beiden anderen Phosphoratomen in ein Dublett aus Dubletts auf. Die
 ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 61 zusammengefasst. Die Reso-
 nanzen der Phosphoratome erscheinen bei chemischen Verschiebungen von 42.1 ppm
 (P1), 19.4 ppm (P2) und –21.1 ppm (P3). Bei den Signalen von P2 und P3 ist zudem
 eine große Dublett-Aufspaltung aufgrund der Kopplung zum direkt benachbarten Phos-
 phoratom zu erkennen. Die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante hat einen Wert von 251.0 Hz und
 liegt somit in einem typischen Bereich für eine direkte P–P-Kopplung.^[82] Im Vergleich
 mit den NMR-Daten der von NÖTH et al. beschriebenen Verbindungen **78a** und **79a**,
 welche ebenfalls in Tabelle 61 aufgeführt sind, zeigt sich eine gute Übereinstimmung in
 den NMR-Daten. Die $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten in diesen Phosphoniumsalzen betragen
 260 Hz und 264 Hz. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind auf die
 unterschiedlichen Substituenten am P1-Phosphoratom zurückzuführen.

Tabelle 61: ^{31}P -NMR-Daten von **114** (aufgenommen in CH_2Cl_2), **78a** und **79a**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		78b	78a ^[112]	79a ^[112]
$\delta^{31}\text{P}$	P1	42.1 (dd)	20.4	20.4
	P2	19.4 (dd)	26.0	26.0
	P3	-21.1 (dd)	-19.2	-19.1
$^1J_{\text{PP}}$	P2P3	251.0	264	260
$^2J_{\text{PP}}$	P1P2	23.8	(a)	(a)
$^3J_{\text{PP}}$	P1P3	4.1	(a)	(a)

(a) keine Angabe

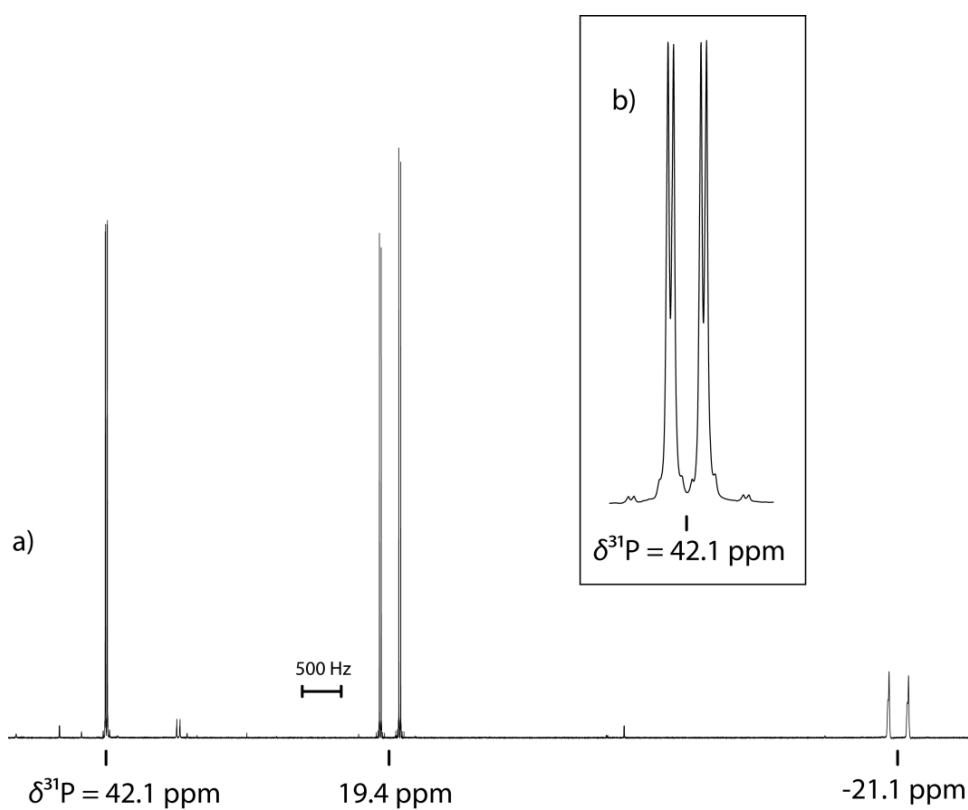
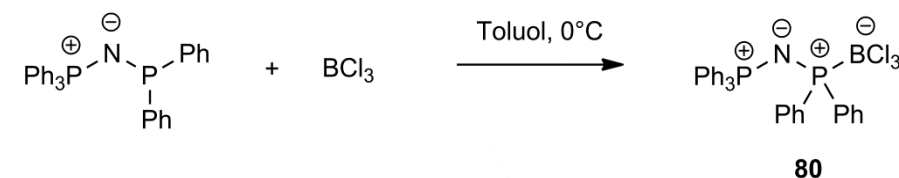


Abbildung 70: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **78b** (aufgenommen in CH_2Cl_2); a) gesamtes Spektrum; b) Vergrößerung des Signals bei 42.1 ppm

4.3.5.4 Reaktion mit Bor-Elektrophilen

Die Iminophosphoranylphosphane gehen auch mit Bor-Elektrophilen eine Reaktion ein. So haben ebenfalls NÖTH et al. gezeigt, dass bei der Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Diboran quantitativ das BH_3 -Addukt $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{BH}_3)(\text{Ph})_2$ entsteht.^[112] Die Reaktion erfolgt somit auch hier am Phosphor- und nicht am Stickstoffatom. Diese Reaktivität konnte auch bei Umsetzungen der Iminophosphoranylphosphane mit Bortrichlorid im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden. Obwohl es sich bei BCl_3 um ein relativ hartes Elektrophil handelt, erfolgt die Reaktion erneut am dreiwertigen Phosphoratom und nicht am Stickstoffatom, welches im Vergleich zum Phosphoratom als härtere Lewis-Base anzusehen ist.

Bei der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Bortrichlorid wird ein Reaktionsprodukt erhalten, welches mittels ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie sowie durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig als das BCl_3 -Addukt $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{BCl}_3)(\text{Ph})_2$ (**80**) identifiziert werden kann.



Schema 36: Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Bortrichlorid.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des BCl_3 -Addukts ist in Abbildung 71 dargestellt. Das Signal des Phosphoratoms, an welchem die BCl_3 -Gruppe gebunden ist (P1), erscheint im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 17.2 ppm und spaltet aufgrund der Kopplung zum ^{11}B -Kern in vier sehr breite Signale auf. Der Abstand zwischen zwei dieser Signale entspricht dabei der direkten $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplung und beträgt 195.2 Hz. Der ^{11}B -Kern besitzt einen Kernspin (n) von 3/2, der vom ^{31}P -Kern ist 1/2. Daraus ergibt sich eine Multiplizität (M) von acht ($M = (2n_1 + 1)(2n_2 + 1)$). Daher sollten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für den P1-Kern eigentlich acht Linien zu erkennen sein, aufgrund der sehr breiten Signale ist die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung bei diesem Signal jedoch nicht aufgelöst. Letztere kann allerdings bei dem Dublett, welches vom zweiten Phosphoratom P2 hervorgerufen wird und bei einer chemischen Verschiebung von 14.9 ppm erscheint, beobachtet werden und beträgt 4.8 Hz. Im Vergleich mit der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante im freien Phosphan $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (104.7 Hz) ist die geminale Kopplung im BCl_3 -Addukt damit etwa um den Faktor 20 geringer.^[35] Das sehr klare Dublett des Phosphorkerns P2 bestätigt zudem, dass die BCl_3 -Gruppe an das Phosphoratom gebunden ist, da bei einer N -Koordination beide Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum stark verbreitert sein müssten.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum ist ebenfalls in Abbildung 71 dargestellt und zeigt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 3.8 ppm, welches in ein klares Dublett aufgrund der Kopplung zum Phosphorkern P1 aufspaltet. Die direkte $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante beträgt wie bereits erwähnt 195.2 Hz. Im Vergleich mit anderen Phosphan-

BCl_3 -Addukten zeigt sich, dass die $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungskonstante deutlich unterschiedliche Werte annehmen kann. Im BCl_3 -Addukt von Trisdimethylaminophosphan, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PBCl}_3$, beträgt die direkte P–B-Kopplung 248 Hz, im Trivinylphosphan- BCl_3 -Addukt $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{PBCl}_3$ dagegen lediglich 159.5 Hz.^[114,115] Die chemischen Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum zeigen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung. In $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PBCl}_3$ ist das Dublett im ^{11}B -NMR-Spektrum bei -3 ppm zu finden, in $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{PBCl}_3$ bei 2.0 ppm.

Tabelle 62: ^{31}P -NMR-Daten von **117** (aufgenommen in C_6D_6); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		80
$\delta^{31}\text{P}$	$-\text{PPh}_3$ (P1)	14.9
	$-\text{P}(\text{BCl}_3)$ (P2)	17.2
$\delta^{11}\text{B}$		3.4
$^1J_{\text{PB}}$		195.2
$^2J_{\text{PP}}$		4.8

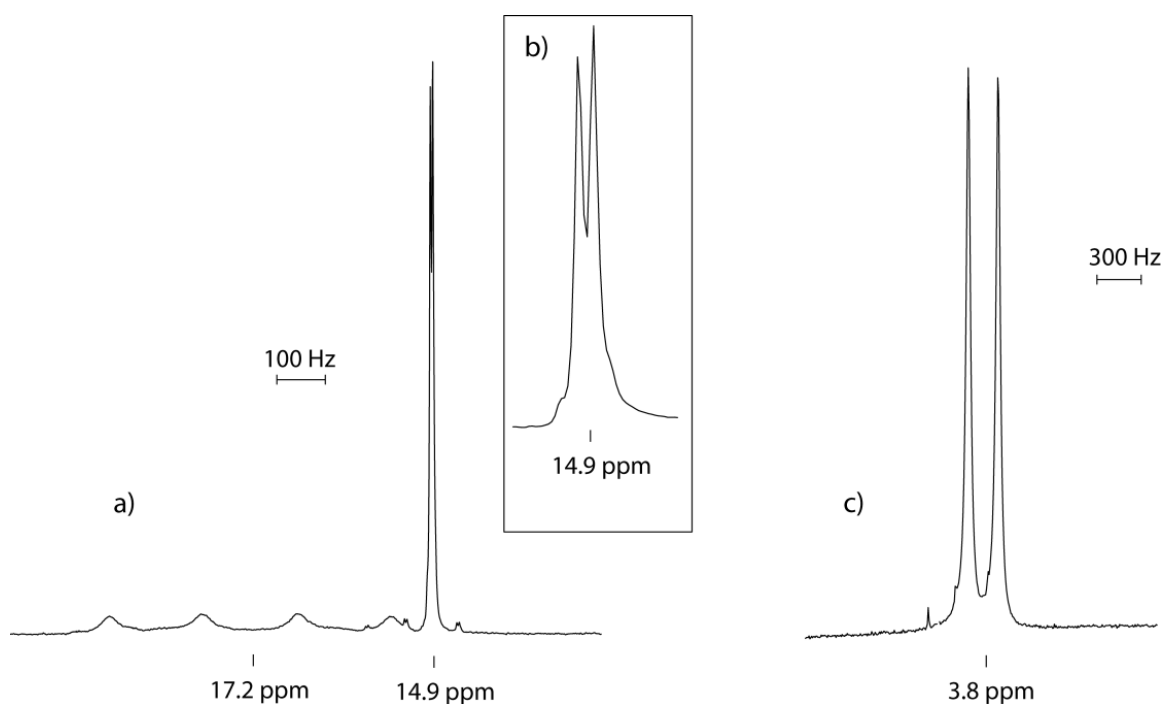


Abbildung 71: NMR-Spektren von **80** (aufgenommen in C_6D_6); a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; b) Vergrößerung des Signals bei 14.9 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; c) ^{11}B -NMR-Spektrum.

Neben der NMR-spektroskopischen Analyse konnten von **80** zudem auch Einkristalle aus einer Acetonitrillösung gewonnen werden und die Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Bisher sind nicht viele Molekülstrukturen in der Literatur beschrieben, in denen eine Bortrichloridgruppe direkt an eine Phosphaneinheit gebunden ist. Lediglich die sieben in Abbildung 72 gezeigten Vertreter konnten bisher strukturell charakterisiert werden.^[115,116,117,118,119]

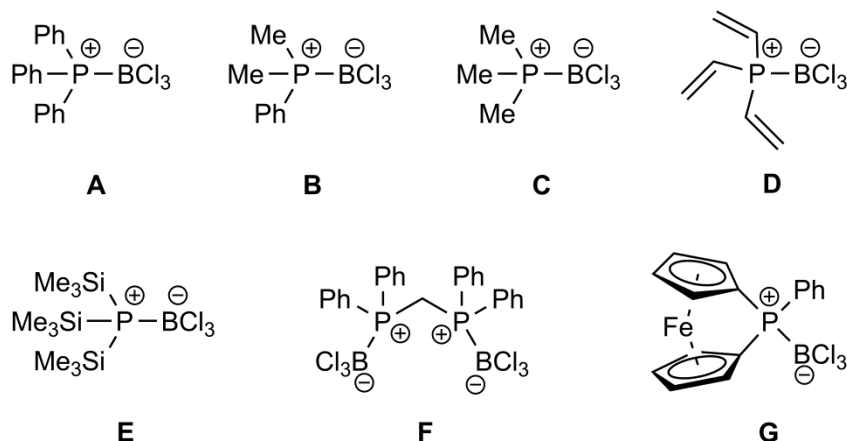


Abbildung 72: Literaturbekannte BCl_3 -Phosphanaddukte, deren Molekülstruktur aufgeklärt werden konnte.

Das BCl_3 -Addukt **80** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen **80** und einem Solvensmolekül Acetonitril und ist in Abbildung 73 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter können der Tabelle 63 entnommen werden. Alle Phosphoratome in **80** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um P1 und P3 liegen zwischen $104.3(1)^\circ$ und $117.5(1)^\circ$, der Winkelbereich um P2 und P4 erstreckt sich von $105.1(1)^\circ$ bis $113.3(1)^\circ$. Auch die beiden Boratome weisen eine verzerrt tetraedrische Koordination auf ($106.1(1) - 111.8(2)^\circ$). Der P–N–P-Winkel hat einen Wert von $140.2(1)^\circ$ bzw. $137.5(1)^\circ$ und ist somit etwa 10° größer als im freien Phosphan $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ ($128.1(1)^\circ$). Die Addition von BCl_3 führt demnach zu einer etwas stärker gewinkelten Anordnung. Die Atomabstände zwischen den Phosphoratomen und den Stickstoffatomen liegen zwischen $1.576(2) \text{ \AA}$ und $1.605(2) \text{ \AA}$ und somit in dem für Iminophosphoranylphosphane erwarteten Bereich zwischen einer formalen P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung. Die P–B-Bindungslängen betragen $1.969(3) \text{ \AA}$ (P2–B1) und $1.976(3) \text{ \AA}$ (P4–B2). Im Vergleich mit den literaturbekannten BCl_3 -Addukten (Abbildung 72) zeigt sich somit eine gute Übereinstimmung. Die kürzeste P–B-Bindung liegt hier bei **C** vor ($1.957(5) \text{ \AA}$),^[117] der größte P–B-Abstand beträgt $2.022(9) \text{ \AA}$ und wird bei **E** gefunden.^[118] Auch die Atomabstände zwischen Bor und den Chloratomen stehen in Einklang mit den bekannten Strukturen. In **80** betragen die P–B-Bindungslängen zwischen $1.844(3) \text{ \AA}$ und $1.861(3) \text{ \AA}$, in den BCl_3 -Addukten **A–F** variieren die Längen dieser Bindungen von $1.835(3) \text{ \AA}$ (**A**)^[116] bis $1.866(5) \text{ \AA}$ (**C**).^[117] Die Orientierung der $-\text{NP}(\text{BCl}_3)(\text{Ph})_2$ -Gruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe ist zusammen mit der der $-\text{NPPH}_2$ -Einheit in $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ in Abbildung 74 gezeigt. Dabei ist eine Drehung der gesamten Gruppe zu erkennen.

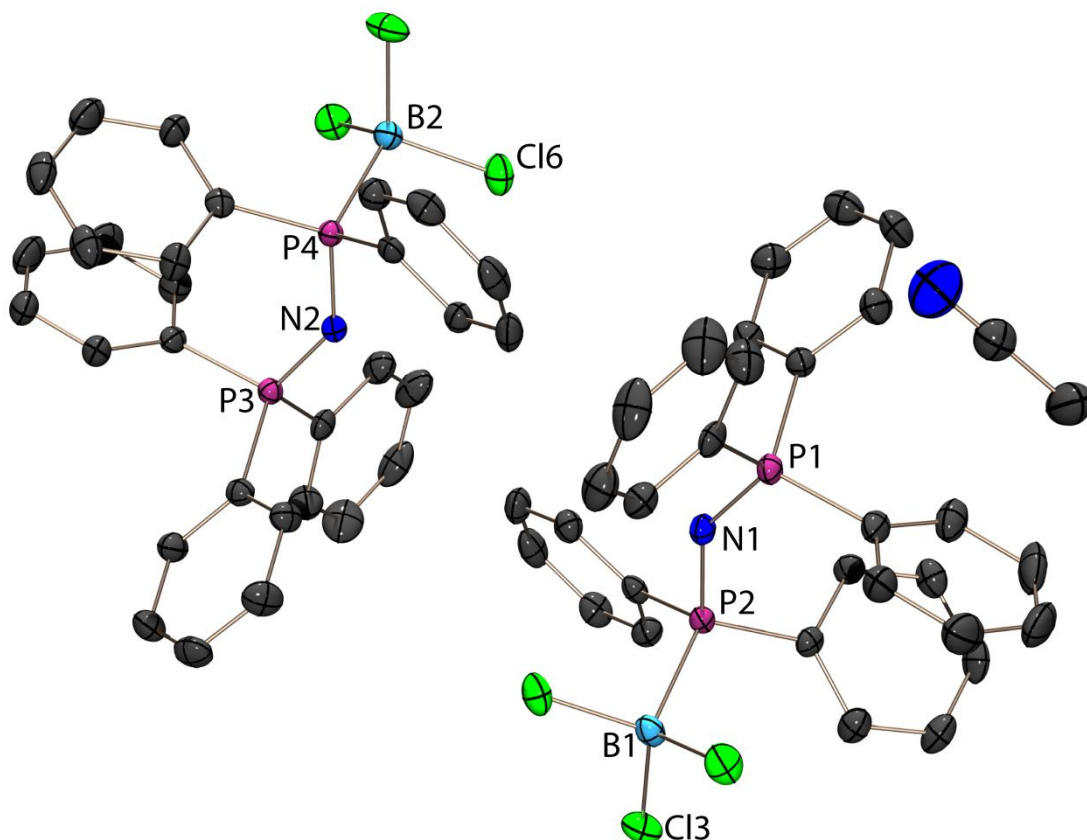


Abbildung 73: Molekülstruktur von **80** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 63: Ausgewählte Strukturparameter von **80**.

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
P1–N1	1.576(2)	P3–N2	1.583(2)	P1–N1–P2	140.2(1)	P3–N2–P4	137.5(1)
P2–N1	1.604(2)	P4–N2	1.605(2)	N1–P2–B1	110.8(1)	N2–P4–B2	112.2(1)
P2–B1	1.969(3)	P4–B2	1.976(3)	N1–P2–C19	106.6(1)	N2–P4–C49	111.8(1)
B1–Cl1	1.844(3)	B2–Cl4	1.849(3)	N1–P2–C25	111.6(1)	N2–P4–C55	106.7(1)
B1–Cl2	1.850(3)	B2–Cl5	1.849(3)	B1–P2–C19	109.0(1)	B2–P4–C49	112.7(1)
B1–Cl3	1.859(3)	B2–Cl6	1.861(3)	B1–P2–C25	113.3(1)	B2–P4–C55	107.6(1)
P1–C1	1.808(3)	P3–C31	1.806(3)	C19–P2–C25	105.1(1)	C49–P4–C55	105.3(1)
P1–C7	1.811(3)	P3–C37	1.807(2)	N1–P1–C1	110.0(1)	N2–P3–C31	112.4(1)
P1–C13	1.803(3)	P3–C43	1.808(2)	N1–P1–C7	117.5(1)	N2–P3–C37	116.2(1)
P2–C19	1.815(2)	P4–C49	1.818(2)	N1–P1–C13	107.8(1)	N2–P3–C43	107.6(1)
P2–C25	1.816(2)	P4–C55	1.821(3)	C1–P1–C7	106.7(1)	C31–P3–C37	106.1(1)
C1–C2	1.400(4)	C31–C32	1.396(4)	C1–P1–C13	110.3(1)	C31–P3–C43	108.0(1)
C19–C20	1.399(3)	C49–C50	1.390(4)	C7–P1–C13	104.3(1)	C37–P3–C43	106.1(1)
				Cl1–B1–Cl2	110.8(2)	Cl5–B2–Cl4	111.6(2)
				Cl1–B1–Cl3	111.8(2)	Cl5–B2–Cl6	110.0(2)
				Cl2–B1–Cl3	110.5(2)	Cl4–B2–Cl6	110.4(2)
				Cl1–B1–P2	107.6(1)	Cl5–B2–P4	109.2(1)
				Cl2–B1–P2	106.1(1)	Cl4–B2–P4	109.1(2)
				Cl3–B1–P2	109.9(1)	Cl6–B2–P4	106.3(1)
Torsionswinkel [°]							
B1–P2–N1–P1	101.8(2)			B2–P4–N2–P3	–108.6(2)		

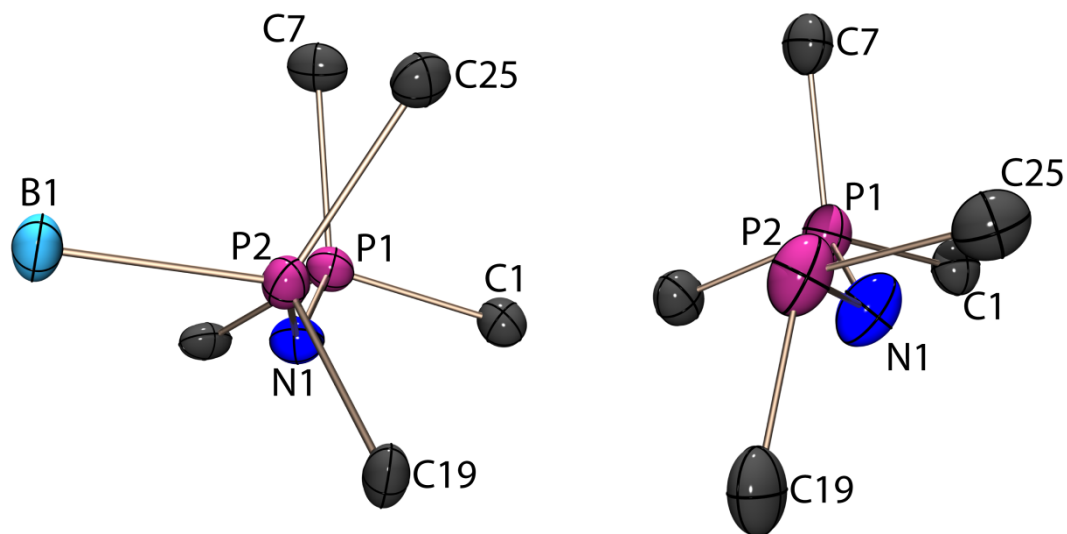
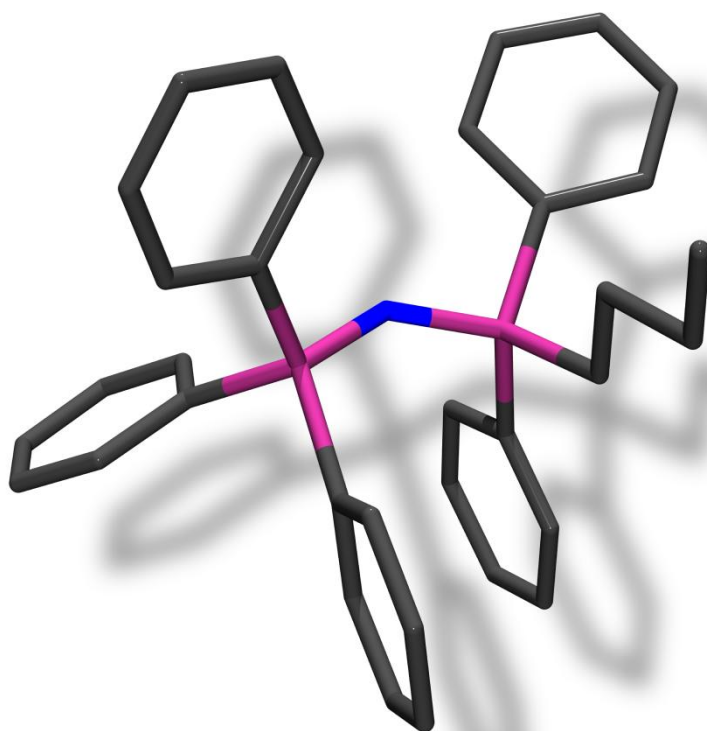


Abbildung 74: Molekülstrukturen von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{BCl}_3)(\text{Ph})_2$ (**80** (links) und $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ ^[35] (rechts) im Kristall; Orientierung der $-\text{NP}(\text{BCl}_3)(\text{Ph})_2$ -Gruppe bzgl. der Phosphoniumgruppe in **80** im Vergleich zu der der $-\text{NPPH}_2$ -Gruppe in $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene Kohlenatome abgebildet; Chloratome der BCl_3 -Gruppe ebenfalls nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

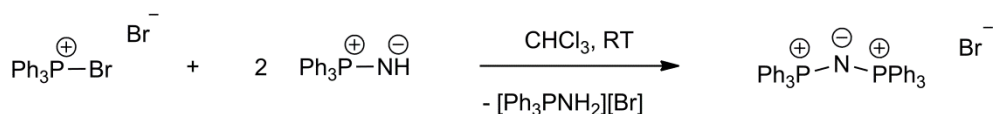
5 PNP-Kationen



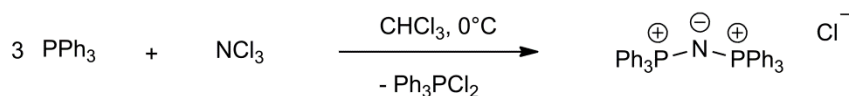
5.1 Allgemeines

Große Kationen wie Tetraorganoammonium-, Phosphosponium- oder Arsenium-Ionen bzw. die Kronenether-Komplexe der Alkali-Kationen sind in der organischen Synthese weit verbreitet und werden vor allem zur Isolierung und Stabilisierung von ansonsten instabilen Anionen verwendet.^[120] 1977 schlugen Martinsen und Songstad vor, zu diesem Zweck Kationen der allgemeinen Formel $[(R_3P)_2N]^+$, kurz PNP^+ , zu verwenden. Als Vorteile gegenüber den erwähnten Alternativen führten sie niedrigere Kosten, hohe Reinheit, geringe Hygroskopie, Stabilität gegenüber Luft und eine hervorragende Löslichkeit in polaren aprotischen Lösemitteln der PNP-Salze an.^[121] Das erste PNP-Salz dieser Art stellt das Bromid $[(Ph_3P)_2N][Br]$ dar und wurde von APPEL und HAUSS 1961 durch die Reaktion von Bromtriphenylphosphoniumbromid mit Triphenylphosphinimin dargestellt (Schema 37, Methode A). Das gleiche PNP-Kation, jedoch mit Chlorid als Gegenion, konnte 1963 von FLUCK und REINISCH durch die Umsetzung von Triphenylphosphan mit Stickstofftrichlorid und 1968 von PRAKASH und SISTER durch die Reaktion von Tetrathiatriazeniumchlorid mit Triphenylphosphan hergestellt und isoliert werden (Schema 37, Methode B und C).^[122,123] Bei letzterer Syntheseroute verläuft die Reaktion über intermediär gebildetes *N*-Chlortriphenylphosphinimin welches mit Triphenylphosphan zu $[(Ph_3P)_2N][Cl]$ weiter reagiert.

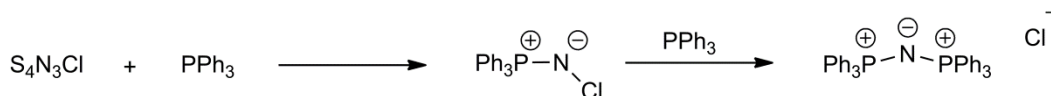
Methode A:



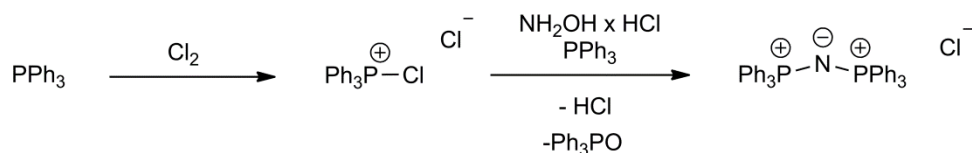
Methode B:



Methode C:



Methode D:



Schema 37: Literaturbeschriebene Synthesen von PNP-Salzen des Typs $[(Ph_3P)_2N][X]$ ($X = Cl, Br$).

Eine sehr effiziente, nahezu quantitative Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cl}]$ mit einer Ausbeute von 92 % wurde schließlich 1974 von SCHLIENTZ und RUFF entwickelt und ist ebenfalls in Schema 37 dargestellt (Methode D).^[124] Bei dieser Methode wird erst Triphenylphosphan mit Chlor zum Chlortriphenylphosphoniumchlorid umgesetzt, welches in einem zweiten Reaktionsschritt mit Hydroxylammoniumchlorid und Triphenylphosphan zu $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cl}]$ reagiert. Anstatt Cl_2 kann als Chlorierungsreagenz auch PCl_5 verwendet werden, welches als Feststoff präparative Vorteile besitzt.^[125]

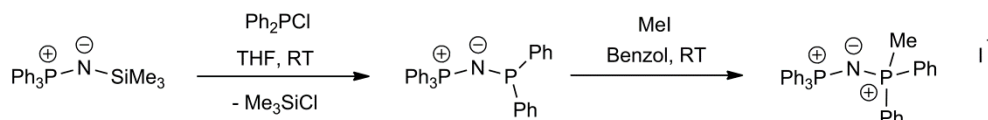
Das am weitesten verbreitete PNP-Salz ist das oben beschriebene $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Cl}]$. Durch Verdrängungsreaktionen lassen sich auf einfache Weise auch Iodid, Sulfat, Nitrat, Azid und viele weitere Anionen an Stelle des Chlorids einführen. Zudem sind zahlreiche Salze mit diesem PNP-Kation und metallorganischen- bzw. Komplexanionen bekannt.^[124,125,126] Im Jahr 2010 waren bereits über 1200 Strukturen in der Cambridge Structural Database veröffentlicht, die das $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$ -Kation enthalten.^[127] Die häufige Verwendung dieses PNP-Kations wird generell auf diverse Eigenschaften zurückgeführt. Zum einen ist es ein großes, nicht elektrophiles Kation. Die positive Ladung ist dabei auf die Phosphoratome der Triphenylphosphan-Einheiten verteilt, es kommt folglich kaum zu störenden Polarisierungseffekten, was unter anderem die hohe Effizienz bei Kristallisationen begründet.^[126] Zum anderen führen die Phenylringe an den beiden Phosphoratomen zu einer sehr guten sterischen Abschirmung der P–N–P-Brücke, was eine sehr hohe Stabilität gegenüber Luft zur Folge hat und die Einsetzbarkeit des PNP-Kations für Kristallisationen deutlich erhöht. Des Weiteren ist das PNP-Kation häufig in der Lage, reaktive metallorganische Anionen zu stabilisieren, sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand.^[128,129] Eine weitere positive Eigenschaft der PNP-Salze ist die oftmals sehr gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, auch Halogenalkanen wie CH_2Cl_2 .^[125,130] Aufgrund dieser guten Löslichkeit werden PNP-Salze daher auch häufig in Phasen-Transfer-Reaktionen eingesetzt oder dienen als Quellen für Anionen in nicht wässrigen Systemen.^[125,131,132,133]

Das beschriebene $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$ -Kation, welches wie erwähnt in zahlreichen PNP-Salzen enthalten ist und in der Synthese oft verwendet wird trägt an beiden Phosphoratomen je drei Triphenylphosphan-Einheiten, es ist somit ein symmetrisches PNP-Kation. Durch den Austausch eines oder mehrerer Phenylgruppen gelangt man zu den unsymmetrischen PNP-Kationen. Diese sind, im Gegensatz zum symmetrischen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$ -Kation, jedoch bisher kaum untersucht. Durch die gezielte Substitution eines oder auch mehrerer Reste an den Phosphoratomen können die Eigenschaften des PNP-Kations, beispielsweise die Größe oder auch die Löslichkeit, gezielt verändert und den Einsatzgebieten angepasst werden. So könnten auch beispielsweise chirale Reste eingeführt werden.

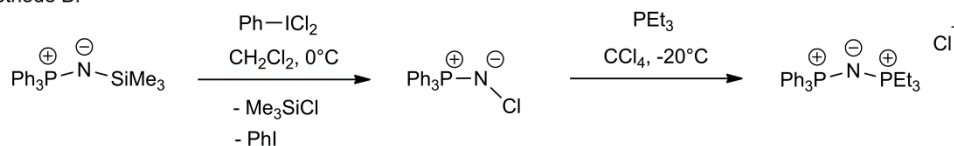
In einer 1970 erschienenen Publikation von MARDERSTEIG und NÖTH wurde die Reaktivität des Iminophosphoranyl-substituierten Phosphans $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ gegenüber Elektrophilen untersucht.^[112] Dabei zeigte sich unter anderem, dass bei einer Umsetzung mit Methyljodid ausschließlich $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Me})\text{Ph}_2][\text{I}]$ als Reaktionsprodukt erhalten wird. Es wurde somit gezeigt, dass die Reaktion am Phosphoratom und nicht am Stickstoffatom stattfindet und dass auf diese Weise unsymmetrische PNP-Kationen dargestellt werden können.

Neben der von MARDERSTEIG und NÖTH beschriebenen Methode können unsymmetrische PNP-Kationen auch durch andere Syntheserouten hergestellt werden, von denen einige in Schema 38 gezeigt sind.^[112,134,135,136] Der Vorteil des Verfahrens von MARDERSTEIG und NÖTH liegt zum einen in der relativ einfachen präparativen Durchführbarkeit sowie vor allem in der Möglichkeit gezielt nur einen Rest zu variieren bzw. an einem Phosphoratom unterschiedliche Substituenten zu positionieren.

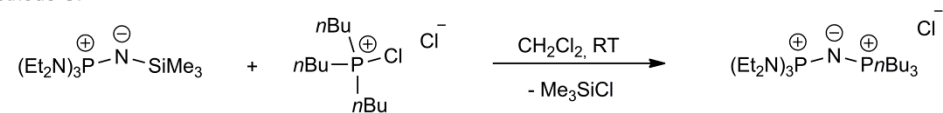
Methode A:



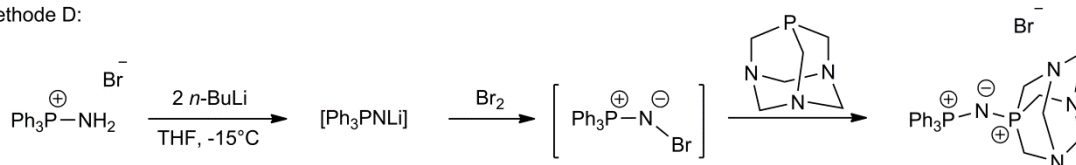
Methode B:



Methode C:



Methode D:



Schema 38: Verschiedene Routen zur Synthese asymmetrischer PNP-Kationen.

Bis heute wurden nur sehr wenige unsymmetrische PNP-Kationen synthetisiert. Zudem konnten bisher lediglich die vier in Abbildung 75 gezeigten Salze mit unsymmetrischen PNP-Kationen strukturell charakterisiert werden. Eine systematische Untersuchung, beispielsweise die Auswirkungen der verschiedenen Reste auf die Molekülgeometrie, erfolgte dabei jedoch nicht. Im Rahmen dieser Arbeit konnten acht neue PNP-Salze mit unsymmetrischen PNP-Kationen hergestellt und als Reinsubstanzen isoliert werden. Zudem konnten sieben dieser PNP-Salze auch kristallographisch untersucht und somit deren Molekül- und Kristallstruktur ermittelt werden.

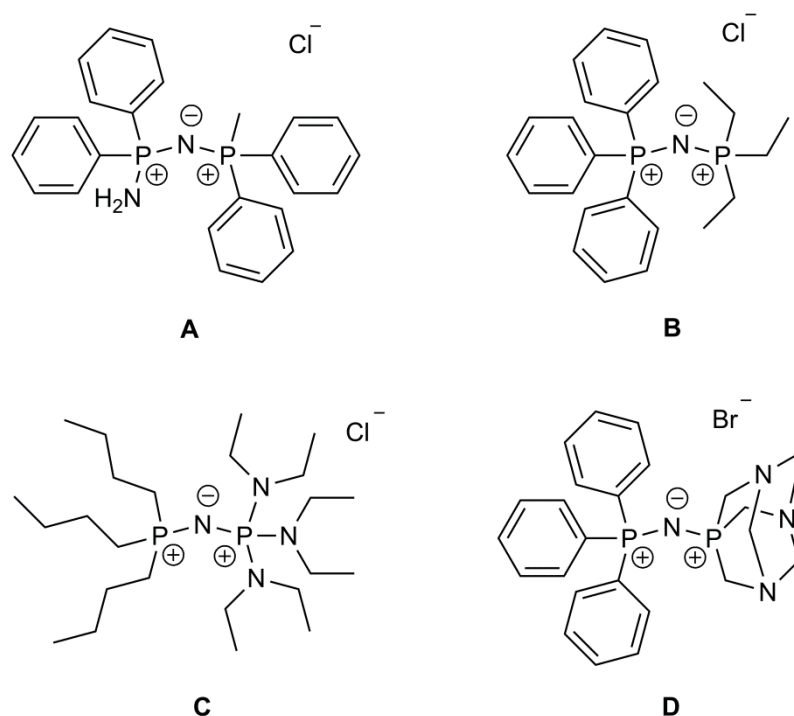
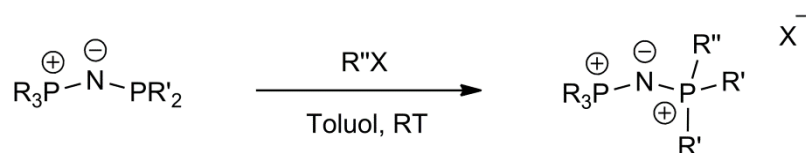


Abbildung 75: Strukturell charakterisierte asymmetrische PNP-Salze.

5.2 Synthese

Die Synthese der PNP-Salze mit unsymmetrischen PNP-Kationen erfolgte ausgehend von den Iminophosphoranyl-substituierten Phosphanen Ph_3PNPh_2 (**72a**), $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**) und $\text{Ph}_3\text{PNP(OPh)}_2$ (**19a**) und deren Reaktion mit Kohlenstoffelektrophilen nach dem von NÖTH und MARDERSTEIG beschriebenen Verfahren.^[112] Als Elektrophile wurden Methyl-, Ethyl- und *n*-Butyliodid, sowie Benzylbromid und Bromessigsäureethylester verwendet. Dabei konnten die in Abbildung 76 gezeigten PNP-Salze erfolgreich dargestellt und als Reinsubstanzen isoliert werden. Die Verbindungen zeigen alle eine sehr hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser. Auch nach Lagerung an Luft über 24 Stunden oder Zugabe einiger Tropfen Wasser zu Lösungen der Salze in Acetonitril zeigten die NMR-Spektren keinerlei Veränderungen. So konnten außer den charakteristischen Dubletts keine weiteren Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden.

Schema 39: Synthese der PNP-Salze **81** – **86**.

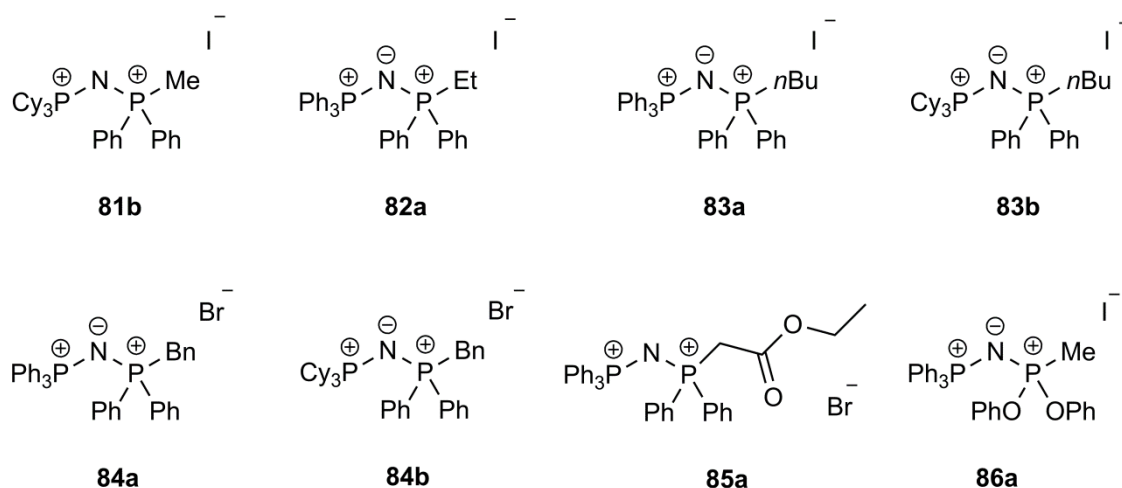


Abbildung 76: Synthetisierte neue PNP-Salze mit unsymmetrischen PNP-Kationen.

5.3 NMR-Spektroskopie

Die PNP-Salze **81** – **86** zeigen im protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale eines AX-Spinsystems mit je einem Dublett für die beiden Phosphoratome. Die ^{31}P -NMR-Daten sind, zusammen mit denen der Ausgangsverbindungen $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (**72a**), $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**) und $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (**19a**), in Tabelle 64 zusammengefasst. Bei den $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{R})\text{Ph}_2][\text{X}]$ -Salzen **82a** – **85a** sind bei den chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms der PPh_3 -Gruppe nur geringe Unterschiede zum Ausgangsphosphan **72a** zu erkennen (18.1 ppm bei **72a**; 20.4 – 20.6 ppm bei **82a** – **85a**). Bei den Resonanzen des zweiten Phosphoratoms sind die Unterschiede etwas größer. In **72a** erscheint das Signal des Phosphoratoms der PPh_2 -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 38.3 ppm, in den PNP-Salzen **82a** – **85a** ist das entsprechende Signal hochfeldverschoben und liegt zwischen 21.5 und 29.6 ppm. Dieser Trend kann auch bei den $[\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{R})\text{Ph}_2][\text{X}]$ -Salzen **81b**, **83b** und **84b** beobachtet werden. In **72b** erscheint das Signal des Phosphoratoms der PPh_2 -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 40.0 ppm, in den PNP-Salzen **81b**, **83b** und **84b** ist das entsprechende Signal weiter im Hochfeld zwischen 15.3 und 17.2 ppm zu finden. Das Signal des Phosphoratoms der PCy_3 -Gruppe ist nach der Alkylierung dagegen etwas tieffeldverschoben und liegt zwischen 41.1 und 42.5 ppm. In **72b** erscheint das entsprechende Signal bei einer chemischen Verschiebung von 34.9 ppm. Im Vergleich mit dem PNP-Salz $[\text{Ph}_3\text{PNPEt}_3][\text{Cl}]$ zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. Das Signal des P-Atoms der PPh_3 -Gruppe erscheint bei dieser Verbindung bei 18.0 ppm, das der PEt_3 -Gruppe bei einer chemischen Verschiebung von 46.4 ppm.^[134] Die stärkste Hochfeldverschiebung ist beim PNP-Salz **86a** zu erkennen. Im Ausgangsphosphan **19a** liefert das Phosphoratom der $\text{P}(\text{OPh})_2$ -Gruppe ein Dublett bei tiefem Feld bei einer chemischen Verschiebung von 142.7 ppm, nach der Reaktion mit Methyljodid erscheint dieses Signal bei 27.9 ppm und somit etwa 115 ppm hochfeldverschoben.

Tabelle 64: ^{31}P -NMR-Daten der PNP-Salze **81** – **86** und der Ausgangsverbindungen **72a**, **72b** und **19a**; chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		72a ^[35]	82a	83a	84a	85a
$\delta^{31}\text{P}$	-PPh ₃	18.1	20.4	20.5	20.5	20.6
	-P(R)Ph ₂	38.3	29.6	27.4	23.9	21.5
$^2J_{\text{PP}}$		104.7	5.5	5.4	5.2	6.8
		72b	81b	83b	84b	
$\delta^{31}\text{P}$	-PCy ₃	34.9	42.5	41.5	41.1	
	-P(R)Ph ₂	40.0	15.3	19.8	17.2	
$^2J_{\text{PP}}$		77.5	2.8	4.0	5.2	
		19a ^[35]	86a			
$\delta^{31}\text{P}$	-PPh ₃	9.3	20.5			
	-P(R)(OPh) ₂	142.7	27.9			
$^2J_{\text{PP}}$		43.4	23.9			

Besonders deutlich zeigt sich die Auswirkung der Alkylierung bei der geminalen $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante. Während im Eduktphosphan **72a** diese einen Wert von 104.7 Hz besitzt, ist die Kopplung in den PNP-Salzen **82a** – **85a** um etwa den Faktor 20 geringer und liegt zwischen 5.2 und 6.8 Hz. Diese Abnahme ist auch bei den Salzen **81b**, **83b** und **84b** zu beobachten. In diesen liegt die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung zwischen 2.8 und 5.2 Hz, im Ausgangsphosphan **72b** dagegen bei 77.5 Hz. Am geringsten sind die Unterschiede bei **86a** im Vergleich zum Eduktphosphan **19a**. Hier reduziert sich der Betrag der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zwar auch, jedoch nur von 43.4 Hz in **19a** auf 23.9 Hz in **86a**.

5.4 Molekül- und Kristallstrukturen

5.4.1 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethylphosphoniumiodid (**82a**)

Einkristalle von $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Et})(\text{Ph})_2][\text{I}]$ (**82a**) konnten nach Umkristallisation des farblosen Feststoffs aus Acetonitril erhalten werden und die Molekülstruktur mittels Röntgenbeugung aufgeklärt werden. Das PNP-Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle ohne Einschluss von Lösemittelmolekülen. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem kompletten Molekül und ist in Abbildung 77 dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 65 zusammengefasst. Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel liegen zwischen $106.7(1)^\circ$ und $115.4(1)^\circ$ (P1) bzw. $105.9(1)^\circ$ und $114.1(1)^\circ$ (P2). Der P–N–P-Winkel nimmt einen Wert von $138.7(1)^\circ$ an und ist somit etwa 10° größer als der entsprechende Winkel im Eduktphosphan **72a** ($128.1(1)^\circ$).^[35] Durch die Besetzung der vierten Koordinationsstelle am P1 erhöht sich der sterische Anspruch, was eine Vergrößerung des P–N–P-Winkels zur Folge hat. Im Vergleich mit literaturbekannten PNP-Salzen zeigt sich dagegen eine recht gute Übereinstimmung. In

[Ph₃PNPPh₃][I] beispielsweise beträgt der Winkel 137.6(2)°, in [Ph₃PNPEt₃][Cl] ist der entsprechende Winkel etwas größer und liegt bei 145.9(2)°. ^[134,137] Generell zeigt eine Analyse von 752 Kristallstrukturen, in denen PNP-Kationen beteiligt sind, dass der P–N–P-Winkel bei einer Vielzahl der Strukturen Werte zwischen 130 und 150° annimmt. Als durchschnittlicher Winkel können 143.1° beobachtet werden. ^[138] Die P–N-Bindungslängen in **82a** betragen 1.589(2) Å (P1–N1) und 1.577(2) Å (P2–N1). Damit sind auch hier Unterschiede zum Eduktphosphan **72a** zu erkennen. Während in **82a** die beiden P–N-Bindungen nahezu gleich lang sind und nur um 1.2 pm variieren, unterscheiden sich die P–N-Bindungslängen in **72a** um 9.9 pm (P1–N1: 1.662(2) Å; P2–N2: 1.563(2) Å). Durch die Alkylierung an P1 verkürzt sich die Bindung zwischen P1 und N1 um 7.3 pm, während die Bindung zwischen P2 und N1 sich um 1.4 pm verlängert. Diese Angleichung der P–N-Bindungslängen kann auch bei anderen PNP-Salzen beobachtet werden. In [Ph₃PNPEt₃][Cl] variieren die Bindungslängen um 1.6 pm (P–N: 1.586(3) und 1.570(3) Å), in [Ph₃PNPPh₃][I] um 0.8 pm (P–N: 1.587(3) und 1.579(3) Å) und in [Ph₃PNPPh₃][Br] sogar nur um 0.3 pm (P–N: 1.580(2) und 1.577(2) Å). ^[134,137,139] Die Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslänge in **82a** beträgt durchschnittlich 1.801 Å und liegt somit im Bereich einer P–C-Einfachbindung, ist jedoch etwas kürzer als die durchschnittliche P–C-Bindungslänge in **72a** (1.823 Å). Vor allem die Bindungen am P1-Atom zeigen deutliche Unterschiede. Während in **72a** die P–C-Bindungen an diesem Atom Längen von 1.840(2) und 1.844(2) Å aufweisen, sind die P–C-Abstände am gleichen Phosphoratom in **82a** mit 1.800(2), 1.802(2) und 1.806(2) Å deutlich kürzer.

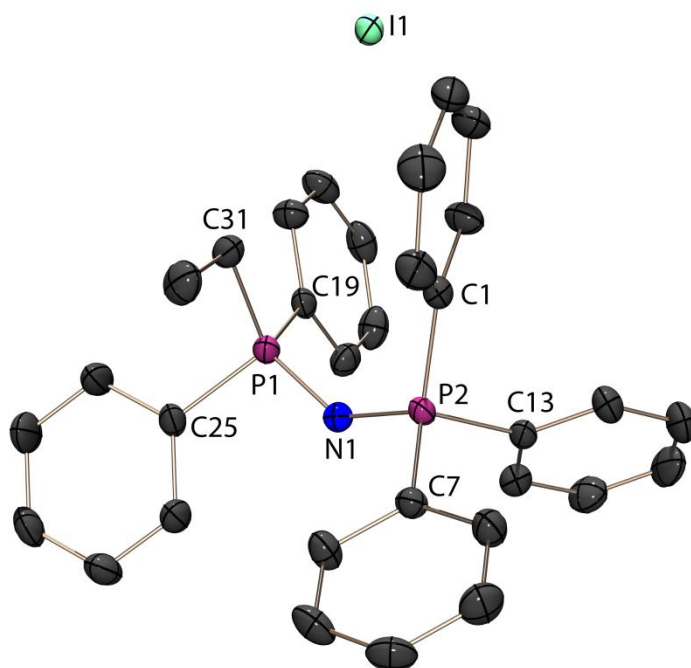


Abbildung 77: Molekülstruktur von **82a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 65: Ausgewählte Strukturparameter von **82a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.589(2)	P1–N1–P2	138.7(1)	P2–N1–P1–C31	–34.3(2)
P2–N1	1.577(2)	N1–P1–C19	111.7(1)	P2–N1–P1–C19	89.2(2)
P1–C31	1.806(2)	N1–P1–C25	106.7(1)	P2–N1–P1–C25	–152.6(2)
P1–C19	1.800(2)	N1–P1–C31	115.4(1)	N1–P1–C31–C32	–59.3(2)
P1–C25	1.802(2)	C19–P1–C25	108.4(1)	P1–N1–P2–C1	6.9(2)
P2–C1	1.799(2)	C19–P1–C31	107.7(1)	P1–N1–P2–C7	127.9(2)
P2–C7	1.794(2)	C25–P1–C31	106.7(1)	P1–N1–P2–C13	–112.8(2)
P2–C13	1.804(2)	N1–P2–C1	114.1(1)		
C1–C2	1.394(3)	N1–P2–C7	109.0(1)		
C31–C32	1.531(3)	N1–P2–C13	111.3(1)		
C19–C20	1.393(3)	C1–P2–C7	108.2(1)		
		C7–P2–C13	108.2(2)		
		C1–P2–C13	105.9(1)		

Die Auswirkungen der Alkylierung am Phosphoratom P1 auf die Lage und Orientierung der –NP(Et)(Ph)₂-Gruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe ist in Abbildung 78 gezeigt. Im Vergleich mit der Lage der –NPPH₂-Gruppe in **72a** zeigt sich in **82a** eine leichte Drehung der –NP(Et)(Ph)₂-Einheit im Uhrzeigersinn. Der Torsionswinkel C7–P2–P1–C25 hat in **72a** einen Wert von 37.9°, in **82a** beträgt der entsprechende Winkel jedoch –27.8°. Die Drehung der –NP(Et)(Ph)₂-Einheit kann auch bei Betrachtung der Torsionswinkel C1–P2–N1–P1 beobachtet werden. In **82a** hat dieser Winkel einen Wert von 6.9(2)°, in **72a** dagegen beträgt er 42.3(1)°.

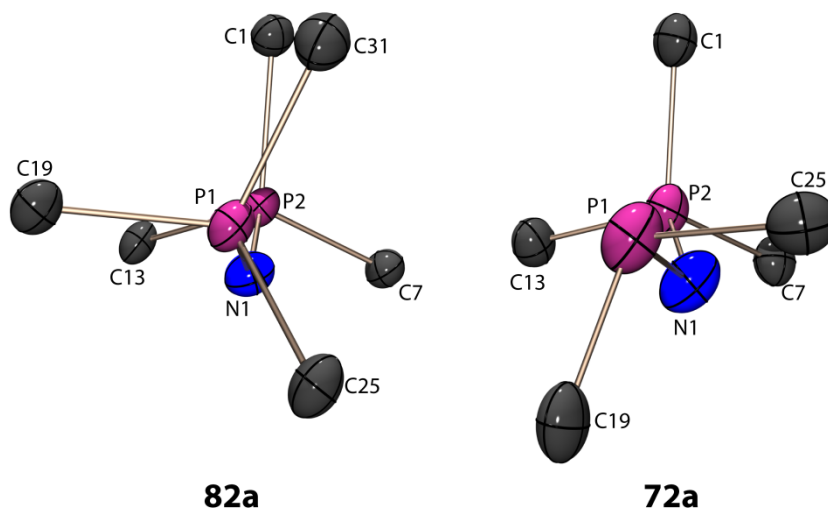


Abbildung 78: Molekülstrukturen von **82a** (links) und **72a**^[35] (rechts) im Kristall; Orientierung der –NP(Et)(Ph)₂-Gruppe bzgl. der Phosphoniumgruppe um P2 in **82a** im Vergleich zu der der –NPPH₂-Gruppe in **72a**; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene Kohlenstoffatome abgebildet; Iodid-Anion nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.4.2 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranylbutyl-diphenylphosphoniumiodid (**83a**)

Einkristalle des PNP-Salzes $[\text{Ph}_3\text{PNP}(n\text{Bu})(\text{Ph})_2][\text{I}]$ (**83a**), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten nach langsamer Diffusion von Diethylether in eine Produkt-THF-Lösung erhalten werden. Das Salz kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe Cc mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Lösemittelmoleküle sind in der Struktur nicht eingeschlossen. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 79 dargestellt, sie umfasst genau ein Molekül **83a**. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 66 aufgeführt. Die Koordination der beiden Phosphoratome ist wie im PNP-Salz **82a** erwartungsgemäß tetraedrisch verzerrt. Die Bindungswinkel erstrecken sich von $105.0(4)^\circ$ bis $117.2(4)^\circ$. Aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs ist die Verzerrung in **83a** etwas stärker ausgeprägt. Der Winkel N1-P1-C31 in **83a** beträgt $117.2(4)^\circ$, in **82a** ist der entsprechende Winkel aufgrund der kleineren Ethylgruppe 1.8° kleiner. Der Bindungswinkel am Stickstoffatom hat einen Wert von $139.5(5)^\circ$ und entspricht damit weitgehend dem Winkel in **82a** ($138.7(1)^\circ$). Der Austausch der Ethylgruppe durch eine *iso*-Butylgruppe hat demnach keinen großen Einfluss auf den PNP-Bindungswinkel. Zudem liegt der Winkel in dem für PNP-Kationen erwarteten Bereich.^[138] Die P–N-Bindungslängen betragen $1.574(7)$ und $1.593(8)$ Å und liegen somit zwischen einer formalen P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung und im Bereich der P–N-Bindungslängen in **82a**. Auch die durchschnittliche P–C-Bindungslänge steht mit 1.811 Å im Einklang mit der in **82a**.

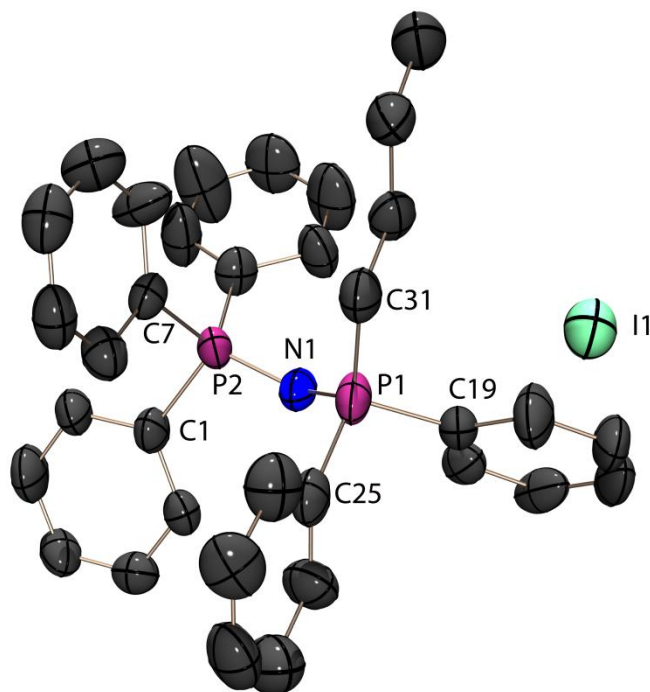


Abbildung 79: Molekülstruktur von **83a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 66: Ausgewählte Strukturparameter von **83a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.593(8)	P1–N1–P2	139.5(5)	P2–N1–P1–C31	–39.7(9)
P2–N1	1.574(7)	N1–P1–C19	105.7(4)	P2–N1–P1–C19	–161.6(7)
P1–C31	1.807(9)	N1–P1–C25	109.9(4)	P2–N1–P1–C25	82.0(8)
P1–C19	1.788(9)	N1–P1–C31	117.2(4)	N1–P1–C31–C32	–55.9(8)
P1–C25	1.874(9)	C19–P1–C25	108.1(5)	P1–N1–P2–C1	–123.0(7)
P2–C1	1.795(9)	C19–P1–C31	109.2(4)	P1–N1–P2–C7	117.4(8)
P2–C7	1.763(9)	C25–P1–C31	106.5(5)	P1–N1–P2–C13	–5.6(9)
P2–C13	1.837(9)	N1–P2–C1	110.4(4)		
C1–C2	1.391(1)	N1–P2–C7	110.1(4)		
C31–C32	1.477(1)	N1–P2–C13	113.2(4)		
C19–C20	1.439(1)	C1–P2–C7	108.4(5)		
		C7–P2–C13	109.6(4)		
		C1–P2–C13	105.0(4)		

5.4.3 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranylbenzyl-diphenylphosphoniumbromid (**84a**)

Für eine Strukturanalyse mittels Röntgenbeugung geeignete Einkristalle von **84a** wurden durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten. Das PNP-Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*–1 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit (Abbildung 80) gehört ein komplettes Molekül **84a** zusammen mit einem Solvensmolekül Acetonitril. Ausgewählte Bindungsparameter können der Tabelle 67 entnommen werden.

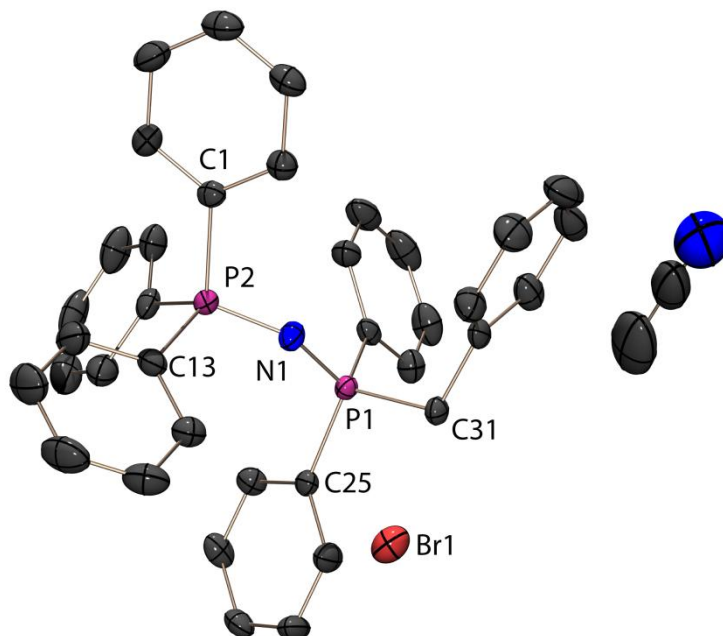


Abbildung 80: Molekülstruktur von **84a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie bei den vorherigen PNP-Salzen sind die beiden Phosphoratome verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um das P1-Atom erstrecken sich von 106.7(1) bis 114.1(1)°, um das Phosphoratom P2 von 106.3(1) bis 116.6(1)°. Der durchschnittliche Bindungswinkel liegt bei beiden Atomen bei 109.4° und entspricht somit nahezu dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Der P–N–P-Winkel ist mit 145.2(1)° etwas größer als der in den PNP-Salzen **82a** (138.7(1)°) und **83a** (139.5(5)°), deckt sich jedoch sehr gut mit dem Winkel in $[\text{Ph}_3\text{PNPEt}_3][\text{Cl}]$ (145.9(2)°).^[134] Die Bindungen zwischen den Phosphoratomen und dem zentralen Stickstoffatom sind in **84a** gleich lang und liegen mit 1.577(2) Å im erwarteten Bereich für ein PNP-Kation. Dass in einem PNP-Kation beide P–N-Bindungen die gleiche Länge aufweisen, ist nicht ungewöhnlich und konnte auch bei anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse beobachtet werden. So sind in $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3][\text{Cl}]$ beispielsweise die P–N-Bindungen ebenfalls gleich lang (1.597(2) Å).^[127] Die durchschnittliche P–C-Bindungslänge in **84a** beträgt 1.807 Å und liegt damit zwischen der in **82a** (1.801 Å) und **83a** (1.811 Å) und ist somit auch kürzer als die durchschnittliche P–C-Bindungslänge im Eduktphosphan **72a** (1.823 Å). Auch hier zeigen vor allem die Bindungen am P1-Atom deutliche Unterschiede. Während in **72a** die Bindungen zwischen dem Phosphan-Phosphoratom und den Kohlenstoffatomen der beiden benachbarten Phenylgruppen Längen von 1.840(2) und 1.844(2) Å aufweisen, sind die entsprechenden P–C-Abstände in **84a** mit 1.809(2) und 1.812(2) Å deutlich kürzer.

Tabelle 67: Ausgewählte Strukturparameter von **84a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.577(2)	P1–N1–P2	145.2(1)	P2–N1–P1–C31	–167.6(2)
P2–N1	1.577(2)	N1–P1–C19	111.2(1)	P2–N1–P1–C19	74.1(3)
P1–C31	1.804(2)	N1–P1–C25	114.1(1)	P2–N1–P1–C25	–47.8(3)
P1–C19	1.812(2)	N1–P1–C31	110.0(1)	N1–P1–C31–C32	–55.7(2)
P1–C25	1.809(2)	C19–P1–C25	107.6(1)	P1–N1–P2–C1	–138.1(2)
P2–C1	1.806(2)	C19–P1–C31	106.9(1)	P1–N1–P2–C7	–17.0(3)
P2–C7	1.808(2)	C25–P1–C31	106.7(1)	P1–N1–P2–C13	104.3(3)
P2–C13	1.805(2)	N1–P2–C1	108.1(1)		
C1–C2	1.388(3)	N1–P2–C7	116.6(1)		
C31–C32	1.509(3)	N1–P2–C13	110.3(1)		
C25–C26	1.396(3)	C1–P2–C7	107.4(1)		
		C7–P2–C13	106.3(1)		
		C1–P2–C13	107.8(1)		

Die Orientierung der –NP(Bn)(Ph)₂-Gruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe um P2 ist in Abbildung 81 dargestellt. Dabei ist im Vergleich mit **82a** und **72a** eine Drehung der gesamten Gruppe zu erkennen, so dass sich die an die Phosphoratome gebundenen Kohlenstoffatome insgesamt in einer gestaffelten Konformation befinden (Torsionswinkel: C7–P2–P1–C19 = 53.3°; C7–P2–P1–C25 = –59.0°; C7–P2–P1–C31 = 179.3°). Das Kohlenstoffatom C31 der Benzylgruppe liegt zudem annähernd in der Ebene, welche von P–N–P aufgespannt wird (Torsionswinkel P2–N1–P1–C31 = –167.6(2)°).

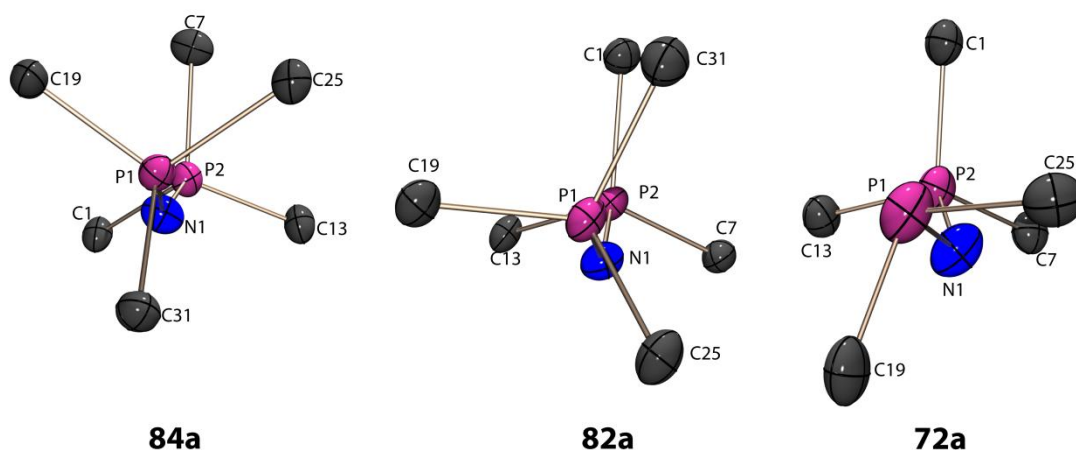


Abbildung 81: Molekülstrukturen von **84a** (links), **82a** (Mitte) und **72a** (rechts) im Kristall zum Vergleich der Orientierung der -NP(R)Ph_2 -Gruppe bzgl. der Phosphoniumgruppe um P2; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene Kohlenstoffatome abgebildet; Anionen ebenfalls nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.4.4 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyldiphenyl-ethylacetylphosphoniumbromid (**85a**)

Farblose Einkristalle des Ethylacetat-PNP-Salzes **85a** wurden durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Produkt-THF-Lösung erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 82) umfasst ein komplettes Molekül und zeigt eine Fehlordnung eines Sauerstoffatoms und zweier Kohlenstoffatome der Ethylacetatgruppe. Zudem ist das Bromid-Anion auf zwei Besetzungsstellen verteilt, welche jeweils halb besetzt sind. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 68 aufgeführt. Die Koordination beider Phosphoratome ist verzerrt tetraedrisch. Die Bindungswinkel liegen zwischen $104.2(1)^\circ$ und $115.2(1)^\circ$ (P1) bzw. $106.1(1)^\circ$ und $113.7(1)^\circ$ (P2) mit einem Durchschnittswinkel von 109.4° bei P1 und 109.5° bei P2. Der P–N–P-Winkel hat eine Größe von $138.8(1)^\circ$ und steht somit im Einklang mit den anderen PNP-Kationen. Die P–N-Bindungslängen liegen mit $1.578(2) \text{ \AA}$ und $1.586(2) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich, jedoch ist die kürzere Bindung in diesem PNP-Salz die Bindung zwischen P1 und N1, während in **82a**, **83a** und **84a** jeweils die Bindung zwischen P2 und N1 die kürzere ist. Die Atomabstände zwischen den Phosphor- und den Kohlenstoffatomen liegen zwischen $1.799(2) \text{ \AA}$ und $1.816(2) \text{ \AA}$, die durchschnittliche P–C-Bindungslänge beträgt 1.804 \AA . Auch in diesem PNP-Salz sind die Bindungen zwischen P1 und den Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen ($1.799(2) \text{ \AA}$ und $1.806(2) \text{ \AA}$) deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungen im Eduktphosphan **72a** ($1.840(2)$ und $1.844(2) \text{ \AA}$). Die Konformation der Kohlenstoffatome ist in Abbildung 83 dargestellt. Darin ist, wie im PNP-Salz **84a**, eine gestaffelte Anordnung der an die Phosphoratome gebundenen Kohlenstoffatome zu erkennen. Die Torsionswinkel C1–P2–P1–C19, C1–P2–P1–C31 und C1–P2–P1–C25 betragen -53.4° , 54.8° und 177.0° .

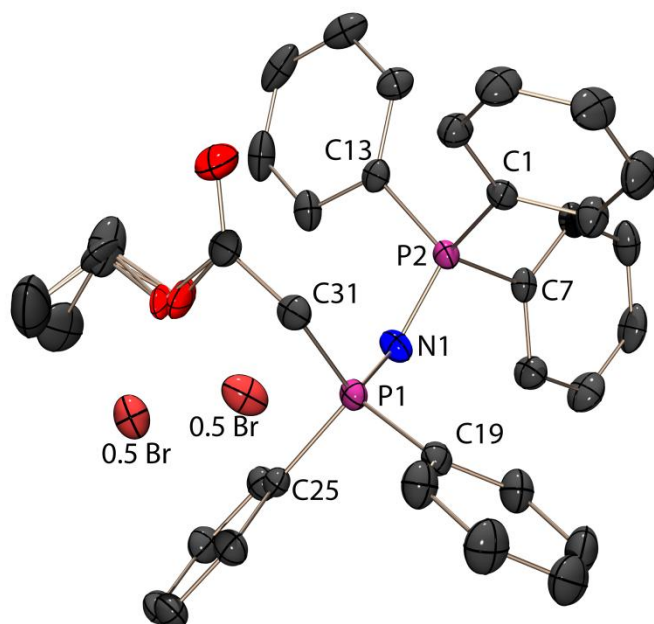


Abbildung 82: Molekülstruktur von **85a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

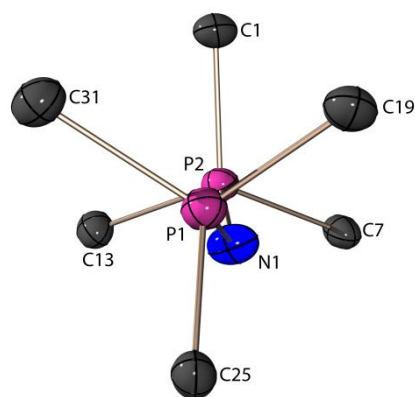


Abbildung 83: Molekülstruktur von **85a** im Kristall; Struktur des Kations; Konformation der Kohlenstoffatome im Kation; nur P-gebundene C-Atome abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 68: Ausgewählte Strukturparameter von **85a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.578(2)	P1–N1–P2	138.8(1)	P2–N1–P1–C31	38.8(2)
P2–N1	1.586(2)	N1–P1–C19	113.3(1)	P2–N1–P1–C19	–81.0(2)
P1–C31	1.816(2)	N1–P1–C25	107.4(1)	P2–N1–P1–C25	161.0(2)
P1–C19	1.806(2)	N1–P1–C31	115.2(1)	N1–P1–C31–C32	52.5(2)
P1–C25	1.799(2)	C19–P1–C25	107.0(1)	P1–N1–P2–C1	21.6(2)
P2–C1	1.800(2)	C19–P1–C31	104.2(1)	P1–N1–P2–C7	141.9(2)
P2–C7	1.800(2)	C25–P1–C31	109.5(1)	P1–N1–P2–C13	–101.8(2)
P2–C13	1.804(2)	N1–P2–C1	113.7(1)		
C1–C2	1.397(3)	N1–P2–C7	108.3(1)		
C31–C32	1.501(3)	N1–P2–C13	111.5(1)		
C19–C20	1.398(3)	C1–P2–C7	108.2(1)		
		C7–P2–C13	106.1(1)		
		C1–P2–C13	108.8(1)		

5.4.5 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranylbutyldi-phenylphosphoniumiodid (**83b**)

Nach langsamer Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **83b** in THF konnten Einkristalle des PNP-Salzes in Form farbloser Platten erhalten und die Molekülstruktur durch Röntgenbeugungsexperimente aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der Elementarzelle befinden sich insgesamt vier Formeleinheiten ohne Einschluss von Lösemittelmolekülen. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül und ist in Abbildung 84 gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter sind in Tabelle 69 zusammengefasst.

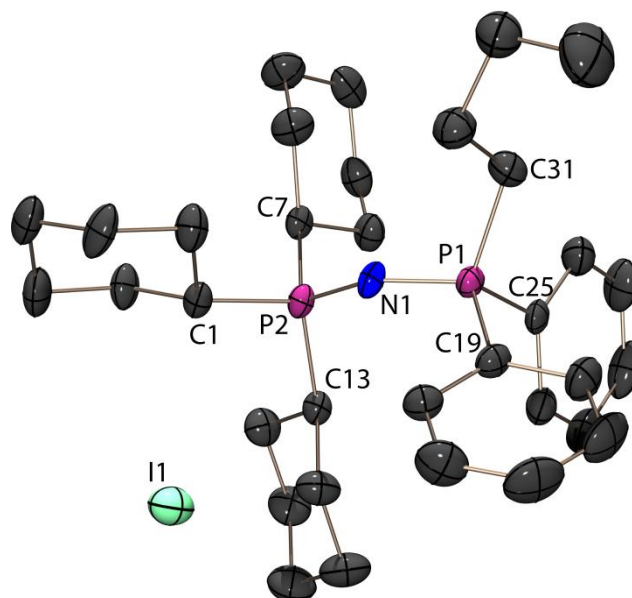


Abbildung 84: Molekülstruktur von **83b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden Phosphoratome sind, wie die in den PNP-Salzen **82a** – **85a**, verzerrt tetraedrisch von je drei Kohlenstoffatomen und dem zentralen Stickstoffatom umgeben. Die Bindungswinkel liegen dabei zwischen $104.7(2)^\circ$ und $115.5(1)^\circ$. Der durchschnittliche Winkel um P1 beträgt 109.4° , um das Phosphoratom P2 109.5° . Der P–N–P-Winkel ist mit $148.4(2)^\circ$ im Vergleich zum Eduktphosphan **72b** ($124.2(1)^\circ$) deutlich vergrößert und auch größer als der P–N–P-Winkel im vergleichbaren *n*Butyl-PNP-Salz **83a** ($139.5(5)^\circ$), was aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der Cyclohexylgruppen, verglichen mit den Phenylgruppen in **83a**, auch den Erwartungen entspricht. Die P–N-Bindungslängen liegen mit $1.573(3) \text{ \AA}$ (P1–N1) und $1.574(3) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich für ein PNP-Kation und unterscheiden sich nur um 0.1 pm . Beide P–N-Bindungen sind somit kürzer als die entsprechenden Bindungen im Eduktphosphan **72b** (P1–N1: $1.675(2) \text{ \AA}$; P2–N1: $1.579(2) \text{ \AA}$), wobei vor allem bei der P1–N1-Bindung deutliche Unterschiede zu erkennen sind. In **83b** ist diese um 10.2 pm kürzer als die entsprechende Bindung in **72b**. Die Alkylierung am P1-Atom führt auch zu Veränderungen in

den P–C-Bindungslängen. Die Bindungen zwischen dem Phosphanphosphoratom und den beiden Kohlenstoffatomen der Phenylgruppen in **72b** haben Längen von 1.832(2) Å und 1.849(3) Å. Die entsprechenden Bindungen in **83b** sind dagegen mit 1.803(3) Å (P1–C19) und 1.804(3) Å (P1–C25) deutlich kürzer.

Tabelle 69: Ausgewählte Strukturparameter von **83b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.573(3)	P1–N1–P2	148.4(2)	P2–N1–P1–C31	129.3(3)
P2–N1	1.574(3)	N1–P1–C19	110.6(2)	P2–N1–P1–C19	–115.0(3)
P1–C31	1.800(3)	N1–P1–C25	115.5(1)	P2–N1–P1–C25	6.2(4)
P1–C19	1.803(3)	N1–P1–C31	110.9(2)	N1–P1–C31–C32	–64.7(3)
P1–C25	1.804(3)	C19–P1–C25	106.6(2)	P1–N1–P2–C1	162.8(3)
P2–C1	1.824(3)	C19–P1–C31	104.7(2)	P1–N1–P2–C7	–77.2(4)
P2–C7	1.827(3)	C25–P1–C31	107.8(2)	P1–N1–P2–C13	42.9(4)
P2–C13	1.831(3)	N1–P2–C1	107.3(1)		
C1–C2	1.543(4)	N1–P2–C7	113.1(2)		
C31–C32	1.519(5)	N1–P2–C13	111.7(1)		
C19–C20	1.385(4)	C1–P2–C7	108.8(2)		
		C7–P2–C13	106.5(1)		
		C1–P2–C13	109.4(2)		

Die Auswirkung der Alkylierung am Phosphoratom P1 auf die Konformation ist in Abbildung 85 dargestellt. Beim Vergleich der Lage der –NPP_h₂-Gruppe bezüglich der Phosphoniumgruppe in **72b** mit der der –NP(Bu)(Ph)₂-Einheit beim PNP-Salz **83b** ist bei letzterem eine Drehung der gesamten Gruppe im Uhrzeigersinn zu erkennen. Die Kohlenstoffatome liegen jetzt in einer gestaffelten Konformation vor (Torsionswinkel C1–P2–P1–C19 = 52.0°; C7–P2–P1–C25 = –65.7°), während sich die C-Atome in **72b** eher ekliptisch anordnen (C1–P2–P1–C25 = 11.9°; C7–P2–P1–C19 = 31.4°).

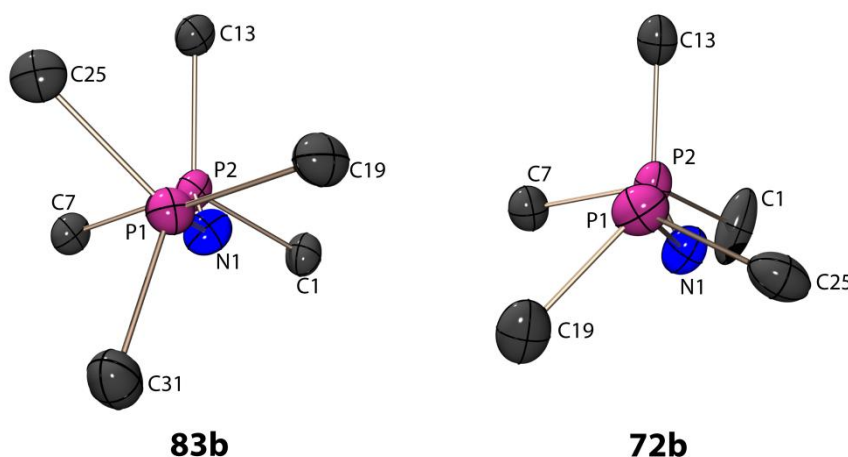


Abbildung 85: Molekülstrukturen von **83b** (links) und **72b** (rechts); Orientierung der –NP(Bu)(Ph)₂-Gruppe bzgl. der Phosphoniumgruppe um P2 in **83b** im Vergleich zu der der –NPP_h₂-Gruppe in **72b**; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene Kohlenstoffatome abgebildet; Iodid-Anion nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

5.4.6 Kristallstruktur von Tricyclohexyliminophosphoranylbenzyl-diphenylphosphoniumbromid (**84b**)

Einkristalle des Benzyl-PNP-Salzes **84b** konnten nach Umkristallisation aus Acetonitril erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit insgesamt vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 86 dargestellt, sie umfasst ein komplettes Molekül **84b** zusammen mit einem Solvensmolekül Acetonitril. In Tabelle 70 sind ausgewählte Strukturparameter zusammengefasst.

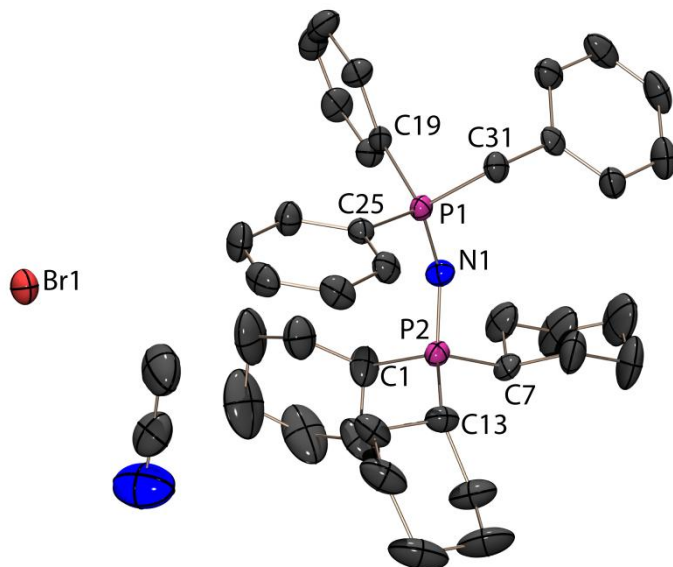


Abbildung 86: Molekülstruktur von **84b** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

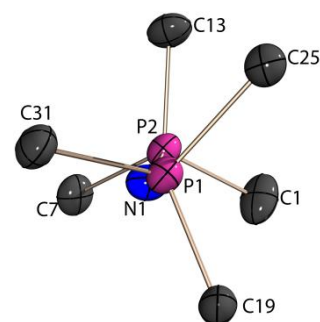


Abbildung 87: Molekülstruktur von **84b** im Kristall; Struktur des Kations; Konformation der Kohlenstoffatome; nur P-gebundene C-Atome abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Sowohl das Phosphoratom P1 als auch das P2-Atom ist verzerrt tetraedrisch von drei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom umgeben. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $104.1(1)^\circ$ und $114.9(1)^\circ$, um P2 zwischen $105.6(2)^\circ$ und $112.7(2)^\circ$. Der P–N–P-Winkel ist mit $153.2(2)^\circ$ deutlich größer als der entsprechende Winkel im Eduktphosphan **72b** ($124.2(1)^\circ$) und auch um 4.8° größer als der in **83b**, was auf den erhöhten sterischen Anspruch einer Benzylgruppe zurückzuführen ist. Eine solche Vergrößerung des P–N–P-Bindungswinkels beim Austausch einer *n*Butyl-Gruppe durch eine Benzylgruppe konnte auch schon bei den Molekülstrukturen der PNP-Salze **83a** und **84a** beobachtet werden. Die P–N-Bindungslängen sind mit $1.574(2) \text{ \AA}$ (P1–N1) und $1.577(2) \text{ \AA}$ (P2–N1) in etwa gleich und liegen im erwarteten Bereich. Die Atomabstände zwischen den Phosphoratomen und den Kohlenstoffatomen liegen zwischen $1.811(3) \text{ \AA}$ und $1.835(3) \text{ \AA}$ und somit im Bereich einer P–C-Einfachbindung. Auch bei diesem PNP-Salz sind die Bindungen zwischen P1 und den Kohlenstoffatomen der Phenylringe mit $1.812(3) \text{ \AA}$ und $1.814(3) \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die entsprechenden Bindungen im nicht-alkylierten Eduktphosphan **72b** ($1.832(2) \text{ \AA}$ und $1.849(3) \text{ \AA}$). Die Konformation der Kohlenstoffatome in **84b** ist in Abbildung 87 gezeigt. Darin ist, wie

auch im PNP-Salz **83b**, eine gestaffelte Anordnung der an die Phosphoratome gebundenen Kohlenstoffatome zu erkennen. Die Torsionswinkel C1–P2–P1–C19, C1–P2–P1–C25 und C1–P2–P1–C31 betragen -35.8° , 78.8° und -168.0° .

Tabelle 70: Ausgewählte Strukturparameter von **84b**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.574(2)	P1–N1–P2	153.2(2)	P2–N1–P1–C31	117.1(4)
P2–N1	1.577(2)	N1–P1–C19	108.8(1)	P2–N1–P1–C19	–121.6(4)
P1–C31	1.811(3)	N1–P1–C25	114.9(1)	P2–N1–P1–C25	–2.4(4)
P1–C19	1.812(3)	N1–P1–C31	113.3(1)	N1–P1–C31–C32	56.4(3)
P1–C25	1.814(3)	C19–P1–C25	106.5(1)	P1–N1–P2–C1	85.7(4)
P2–C1	1.835(3)	C19–P1–C31	109.0(1)	P1–N1–P2–C7	–159.8(4)
P2–C7	1.825(3)	C25–P1–C31	104.1(1)	P1–N1–P2–C13	–40.5(4)
P2–C13	1.826(3)	N1–P2–C1	110.1(2)		
C1–C2	1.547(5)	N1–P2–C7	107.4(1)		
C31–C32	1.514(4)	N1–P2–C13	111.9(1)		
C19–C20	1.396(4)	C1–P2–C7	105.6(2)		
		C7–P2–C13	108.8(2)		
		C1–P2–C13	112.7(2)		

5.4.7 Kristallstruktur von Triphenyliminophosphoranyldiphenoxymethylphosphoniumiodid (**86a**)

Auch vom PNP-Salz $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Me})(\text{OPh})_2][\text{I}]$ (**86a**) konnten nach Umkristallisation aus Acetonitril Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewonnen und die Molekülstruktur ermittelt werden. Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die in Abbildung 88 gezeigte asymmetrische Einheit umfasst ein komplettes Molekül. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 71 zusammengefasst. Beide Phosphoratome in **86a** sind, wie die in den anderen beschriebenen PNP-Kationen, verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Verzerrung am Phosphoratom P1 deutlich stärker ausfällt. Die Bindungswinkel um dieses Atom liegen zwischen $102.7(1)^\circ$ und $118.0(1)^\circ$. Der Winkelbereich um das P2-Atom erstreckt sich von $107.2(1)^\circ$ bis $113.5(1)^\circ$. Die P–N-Bindungslängen liegen mit 1.546(2) Å (P1–N1) und 1.584(2) Å (P2–N1) zwischen einer formalen P–N-Einfach- und P=N-Doppelbindung. Im Vergleich mit den P–N-Bindungslängen im Eduktphosphan $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (P1–N1: 1.616(2) Å; P2–N2: 1.557 (2) Å) zeigt sich, dass die Bindung zwischen P1 und N1 nach der Methylierung um 7 pm kürzer wird, während die P2–N1-Bindung sich um 2.7 pm leicht verlängert. Unterschiede zum Eduktphosphan können auch bei den P–O-Bindungslängen festgestellt werden. Diese betragen in **86a** 1.579(1) Å und 1.584(1) Å und sind somit etwa 8 pm kürzer als die entsprechenden Bindungen in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (1.654(2) Å und 1.668(2) Å). Dieser Trend konnte bereits bei den P–C-Bindungen der anderen PNP-Salze beobachtet werden. Auf den P–N–P-Bindungswinkel hat die Methylierung jedoch keinen großen Einfluss. Der Winkel wird zwar aufgrund der Besetzung der vierten Koordinationsstelle am P1-Atom im Vergleich

zum Eduktphosphan größer, jedoch lediglich um 5.1° von $137.5(1)^\circ$ auf $142.6(1)^\circ$. Diese relativ geringe Winkelaufweitung ist auf den geringen sterischen Anspruch der Methylgruppe zurückzuführen. Abbildung 89 zeigt die Konformation im PNP-Kation im Vergleich zu der in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$. Dabei ist zu erkennen, dass nur eine sehr geringe Drehung der $-\text{NP}(\text{Me})(\text{OPh})_2$ -Gruppe gegen den Uhrzeigersinn stattgefunden hat. Die beiden Sauerstoffatome und das Kohlenstoffatom C31 liegen jetzt annähernd ekliptisch zu den C-Atomen der Phenylringe. Die Torsionswinkel C1-P2-P1-O1 , C7-P2-P1-O2 und C13-P2-P1-C31 betragen -15.1° , -17.4° und -17.6° und belegen die annähernd ekliptische Konformation.

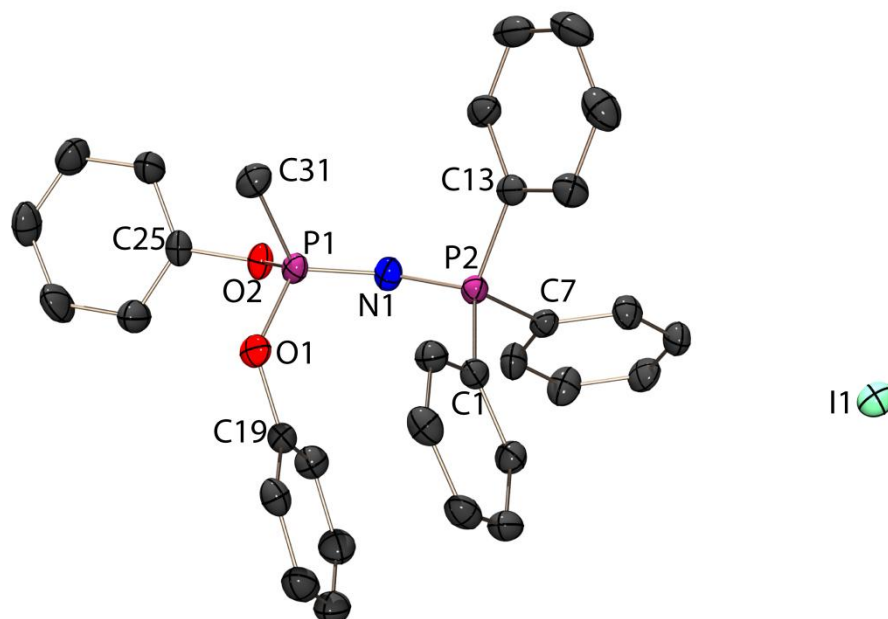


Abbildung 88: Molekülstruktur von **86a** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 71: Ausgewählte Strukturparameter von **86a**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.546(2)	P1–N1–P2	142.6(1)	P2–N1–P1–C31	66.3(2)
P2–N1	1.584(2)	N1–P1–O1	115.8(1)	P2–N1–P1–O1	–55.9(2)
P1–C31	1.762(2)	N1–P1–O2	103.2(1)	P2–N1–P1–O2	–173.0(2)
P1–O1	1.584(1)	N1–P1–C31	118.0(1)	P1–N1–P2–C1	38.5(2)
P1–O2	1.579(1)	O1–P1–O2	107.5(1)	P1–N1–P2–C7	158.2(2)
P2–C1	1.795(2)	O1–P1–C31	102.7(1)	P1–N1–P2–C13	–83.1(2)
P2–C7	1.802(2)	O2–P1–C31	109.4(1)		
P2–C13	1.799(2)	N1–P2–C1	113.5(1)		
O1–C19	1.412(2)	N1–P2–C7	107.2(1)		
O2–C25	1.417(2)	N1–P2–C13	111.2(1)		
C1–C2	1.393(3)	C1–P2–C7	108.4(1)		
C19–C20	1.378(3)	C7–P2–C13	108.8(1)		
		C1–P2–C13	107.7(1)		

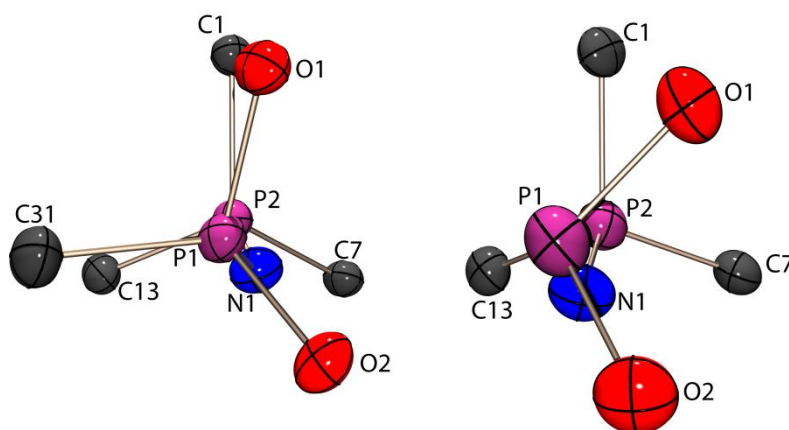
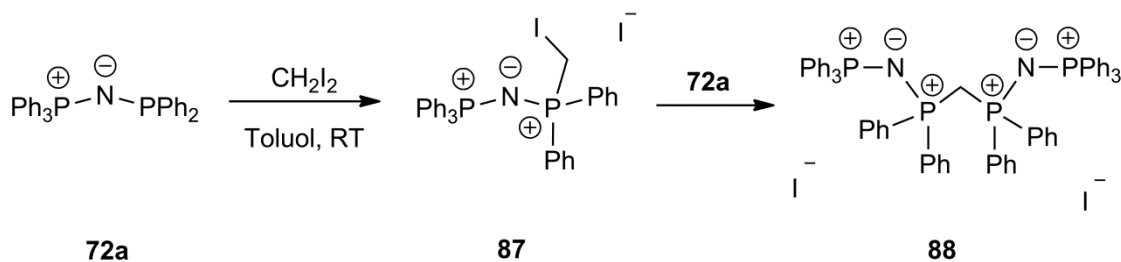


Abbildung 89: Molekülstrukturen von **86a** (links) und $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ ^[35] (rechts); Orientierung der $-\text{NP}(\text{Me})(\text{OPh})_2$ -Gruppe bzgl. der Phosphoniumgruppe um P2 in **86a** im Vergleich zu der der $-\text{NP}(\text{OPh})_2$ -Gruppe in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$; aus Gründen der Übersichtlichkeit nur P-gebundene Kohlenstoffatome abgebildet; Iodid-Anion bei **86a** nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

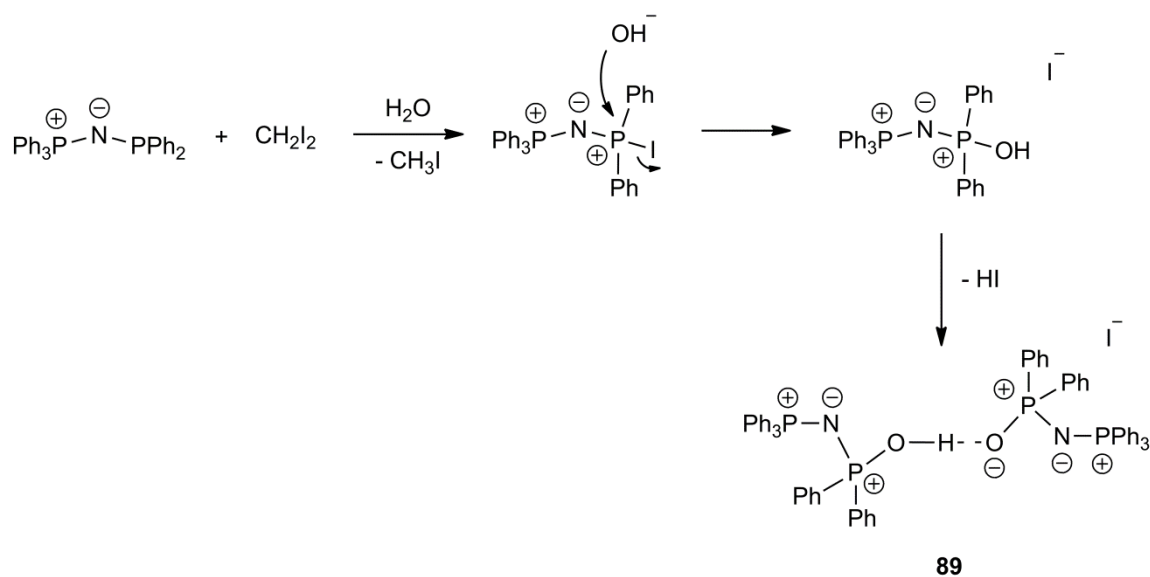
5.5 Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Diiodmethan

Den bisherigen Reaktionen der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane mit Halogenalkanen entsprechend, sollte die Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Diiodmethan zu einer Substitution eines oder beider Iodatome unter Bildung der entsprechenden PNP-Salze **87** bzw. **88** führen (Schema 40).

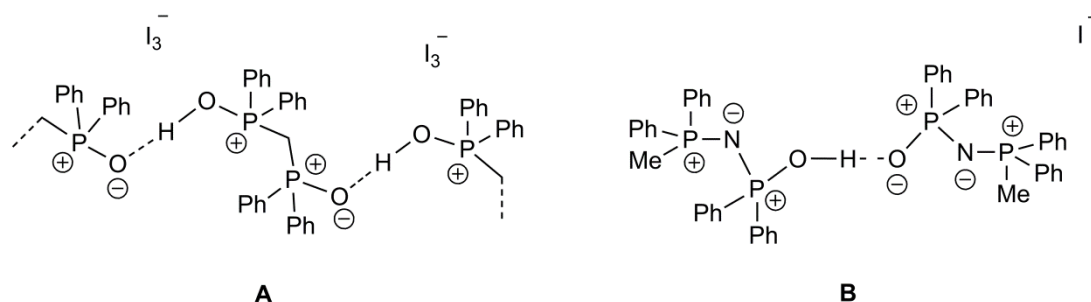


Schema 40: Erwartete Reaktion von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Diiodmethan zu den PNP-Salzen **87** und **88**.

Die Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ mit Diiodmethan führte zwar zur Bildung eines orangenen Niederschlags, jedoch konnte nach massenspektrometrischer Analyse weder das PNP-Salz **87** noch das Disubstitutionsprodukt **88** detektiert werden. Nach Umkristallisation dieses orangenen Niederschlags aus Dichlormethan konnten jedoch Einkristalle erhalten werden und eine Röntgenstrukturanalyse ergab, dass es sich um das wasserstoffverbrückte Dimer **89** handelt, dessen möglicher Bildungsmechanismus in Schema 41 gezeigt ist.

Schema 41: Möglicher Bildungsmechanismus von **89**.

Diiodmethan dient hier als Aktivator der Reaktion. Zuerst greift das Phosphoratom über das freie Elektronenpaar nukleophil am Iod an. H_2CI^- abstrahiert anschließend ein Proton von einem Wassermolekül, wodurch OH^- entsteht, welches sofort das Iodat am Phosphonium-Phosphoratom substituiert. Unter Bildung von HI kondensieren die Monomere schließlich zum dimeren Kation **89**, in dem zwei monomere Einheiten über eine lineare $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke verknüpft sind. Solche linearen, symmetrischen Wasserstoffbrücken sind nicht unbekannt. So bildet beispielsweise Methylbis-(diphenylphosphinoxid)-Wasserstofftriiodid, $[\{\text{Ph}_2\text{POH}_{0.5}\}\text{CH}_2][\text{I}_3]$ (Abbildung 90, Verbindung **A**), über $\text{P}\cdots\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}\cdots\text{P}$ -Einheiten polymere Netzwerke aus.^[140] Auch in $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Me})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{H}][\text{I}]$, welches sich von **89** nur durch den Austausch einer Phenyl- durch eine Methylgruppe unterscheidet, konnte von WOOLLINS et al. eine solche lineare Wasserstoffbrückenbindung beobachtet werden (Abbildung 90, Verbindung **B**).^[141]

Abbildung 90: Literaturbekannte Verbindungen mit linearen, symmetrischen $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Bei **A** ist nur ein Ausschnitt des polymeren Netzwerks abgebildet.

Das Oxyphosphonium-Dimer **89** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Zur asymmetrischen Einheit gehört nur eine monomere $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OH})\text{Ph}_2][\text{I}]$ -Einheit, der Rest wird durch eine Spiegelung am Inversionszentrum, welches am Wasserstoffatom H31 liegt, erzeugt (Abbildung 91). Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 72 aufgeführt.

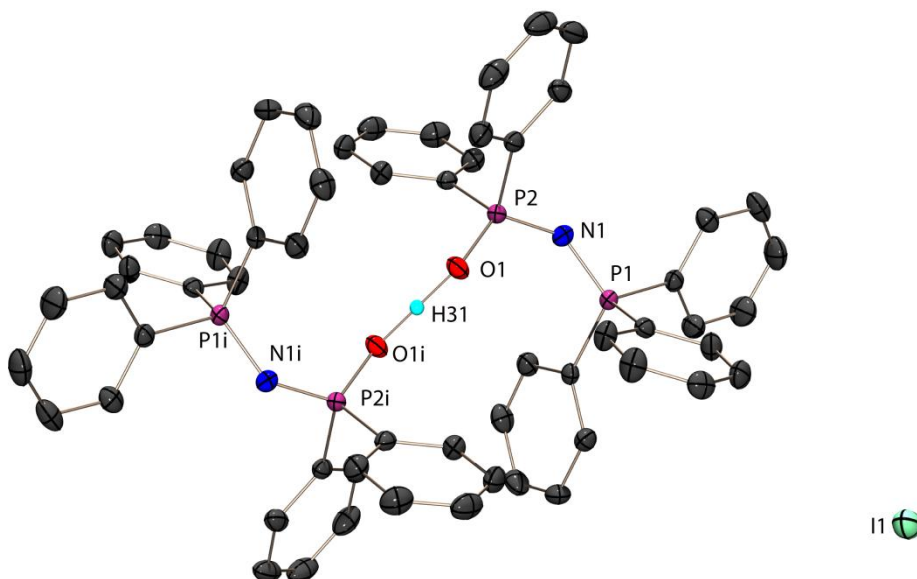


Abbildung 91: Molekülstruktur von **89** im Kristall; Molekulare Einheit; Symmetrieoperation: $i = 2-x, y, 1-z$; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Winkelbereich um P1 erstreckt sich von $105.8(1)^\circ$ bis $112.9(1)^\circ$, um P2 von $106.4(1)$ bis $119.1(1)^\circ$. Der P–N–P-Winkel beträgt $137.8(1)^\circ$ und liegt somit im Bereich der in Kapitel 5.4 beschriebenen PNP-Kationen. Verglichen mit dem P–N–P-Winkel in $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ ($128.1(1)^\circ$)^[35] ist eine Differenz von etwa 10° zu erkennen. Die P–N-Bindungslängen in **89** (P1–N1: $1.575(2)$ Å und P2–N1: $1.583(2)$ Å) liegen in dem gleichen Bereich, wie in den bereits beschriebenen PNP-Kationen. Im Vergleich mit den P–N-Bindungen in $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (P1–N1: $1.563(2)$ Å und P2–N1: $1.662(2)$ Å)^[35] zeigt sich, dass die Bindung zwischen P1 und N1 etwas länger wird, während sich die Bindung zwischen P2 und dem Stickstoffatom leicht verkürzt. Bei den P–C-Bindungen sind ebenfalls Unterschiede zu erkennen. Der Abstand zwischen P2 und den Kohlenstoffatomen der Phenylringe in **89** beträgt jeweils $1.802(2)$ Å. In $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ sind die entsprechenden Atomabstände mit $1.840(2)$ Å und $1.844(2)$ Å jedoch deutlich größer. Strukturbestimmendes Merkmal in **89** ist die Verbrückung zweier monomerer Einheiten über eine lineare O–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung. Das Wasserstoffatom besetzt dabei ein kristallographisches Symmetriezentrum. Der P–O-Atomabstand in **89** beträgt $1.529(1)$ Å. Damit ist diese Bindung etwas kürzer als die P–O-Bindung in $[\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{OH})\text{Ph}_2][\text{Cl}]$ ($1.540(2)$ Å), in welchem keine Dimerisierung über O–H \cdots O-Brücken erfolgt, sondern O–H \cdots Cl-Wasserstoffbrücken vorliegen, jedoch deutlich länger als die in $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2$

(1.489(3) Å), in welchem eine P=O-Doppelbindung vorliegt.^[35,142] Im Vergleich mit [{Ph₂P(Me)NP(O)Ph₂}₂H][I] (**B**), in welchem auch eine Verknüpfung zweier Einheiten über O–H···O-Brücken erfolgt, zeigt sich dagegen eine recht gute Übereinstimmung in den P–O-Bindungslängen (P–O: 1.530(3) Å).^[141] Der Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen der H-Brücke beträgt 2.440(1) Å. Es liegt somit nach Studien von GILLI et al. eine sehr starke O–H···O-Wasserstoffbrückenbindung vor.^[143] Auch bei diesem Abstand zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit **A** und **B**, in welchen der O···O-Abstand 2.388(4) Å bzw. 2.40(1) Å beträgt. Der O–H-Abstand in **89** entspricht mit 1.220(1) Å ebenfalls annähernd dem, der in der verwandten Struktur **A** gefunden wird (1.19 Å), ist jedoch deutlich größer als der in [Ph₃PNP(OH)Ph₂][Cl] (0.96(3) Å), in dem keine Dimerisierung vorliegt.

Tabelle 72: Ausgewählte Strukturparameter von **89**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.575(2)	P1–N1–P2	137.8(1)	P1–N1–P2–O1	–6.7(2)
P2–N1	1.583(2)	P2–O1–H31	126.9(1)	P1–N1–P2–C1	–131.2(2)
P2–O1	1.529(1)	N1–P1–C13	108.7(1)	P1–N1–P2–C7	114.8(2)
P2–C1	1.802(2)	N1–P1–C19	112.9(1)	P2–N1–P1–C13	–179.8(1)
P2–C7	1.802(2)	N1–P1–C25	116.6(1)	P2–N1–P1–C19	62.1(2)
P1–C13	1.798(2)	C13–P1–C19	106.6(1)	P2–N1–P1–C25	–60.4(2)
P1–C19	1.806(2)	C13–P1–C25	105.8(1)		
P1–C25	1.803(2)	C19–P1–C25	105.6(1)		
C1–C2	1.398(2)	N1–P2–O1	119.1(1)		
C19–C20	1.396(2)	N1–P2–C1	107.6(1)		
		N1–P2–C7	107.1(1)		
		O1–P2–C1	109.0(1)		
		O1–P2–C7	107.0(1)		
		C1–P2–C7	106.4(1)		
Wasserstoffbrückenbindung: Abstände [Å] und Winkel [°]					
O1–H31···O1i	d (O–H)		d (H···O)	d (O···O)	< (O–H···O)
	1.220(1)		1.220(1)	2.440(1)	180.0

Die Raumstruktur im Kristall ist in Abbildung 92 gezeigt. Die verbrückenden Wasserstoffatome liegen jeweils in der Mitte der c -Achse, die Iodid-Ionen befinden sich in der Mitte der Fläche, welche von der a - und b -Achse aufgespannt wird. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die Moleküle entlang der a -Achse in Stapeln anordnen.

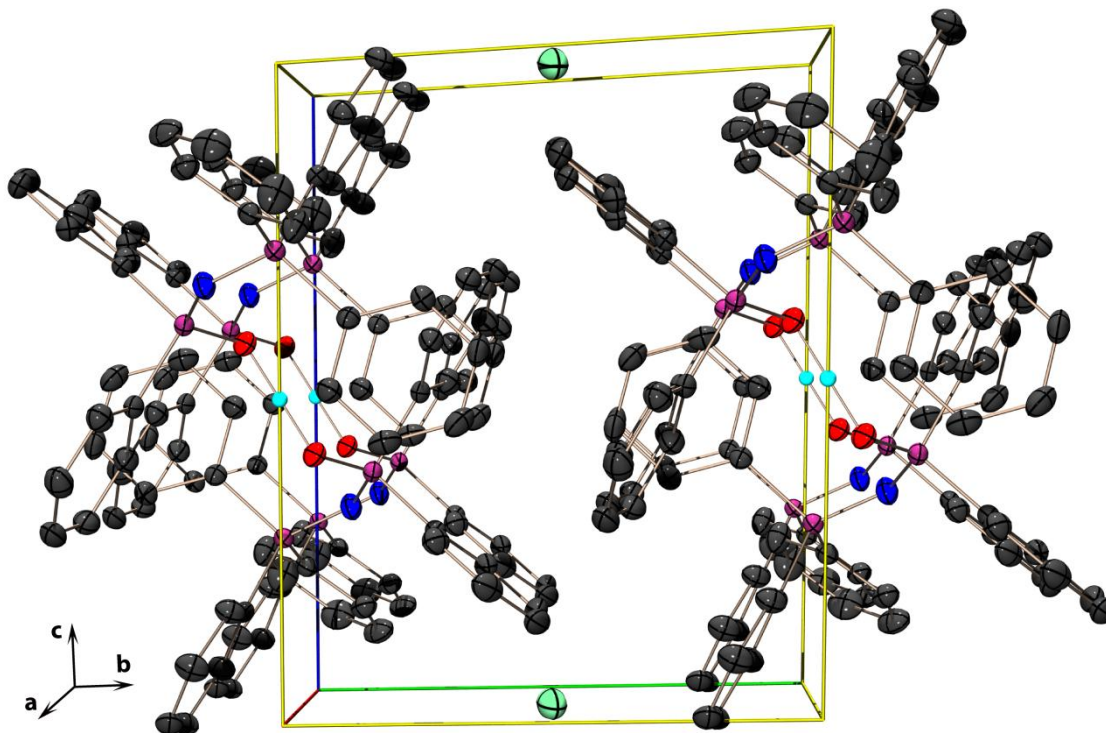
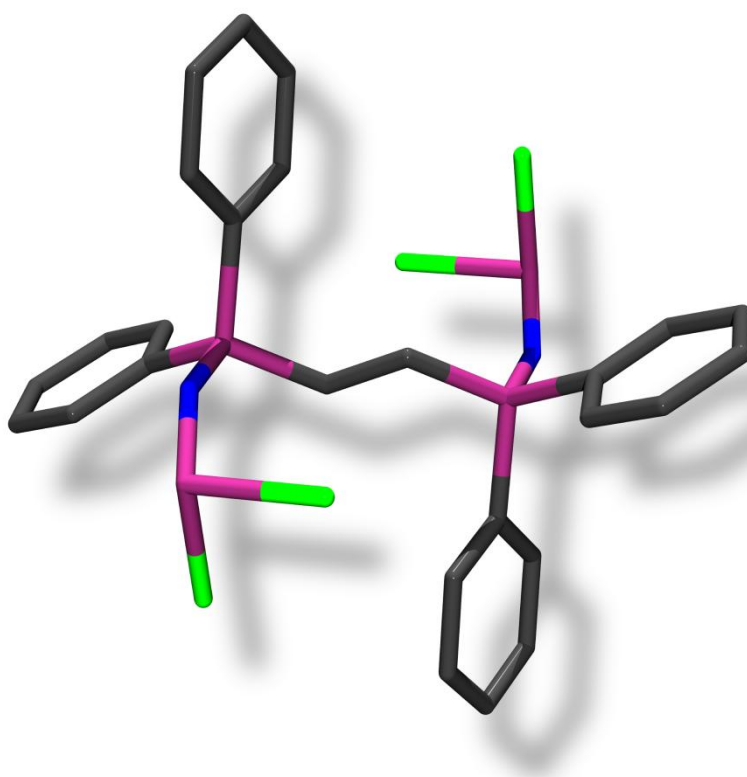


Abbildung 92: Kristallstruktur von **89**; Elementarzelle; Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

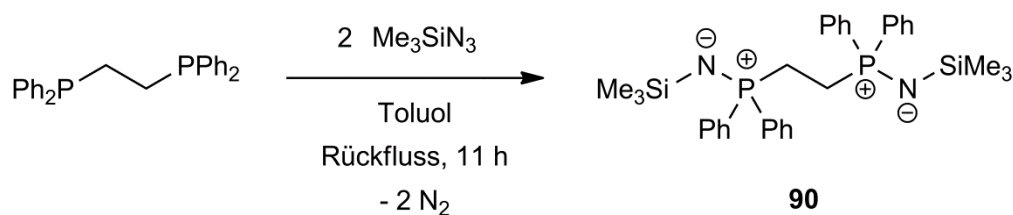
6 Bisiminophosphorane



6.1 Allgemeines und Synthese

In den vorangegangenen Kapiteln dienten bei den meisten Synthesen die *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane $R_3PNSiMe_3$ ($R = Ph, Cy, pTol, nBu, NMe_2, NEt_2$) als Ausgangsverbindungen. Diese können, wie in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben, leicht aus den entsprechenden Phosphanen über eine Staudingerreaktion mit Trimethylsilylazid hergestellt werden. Anschließend können die Phosphorane mit unterschiedlichen Reagenzien, wie beispielsweise PCl_3 , Chlorphosphanen oder Phosphiten umgesetzt werden, wobei verschiedene Iminophosphoranyl-substituierte Phosphane erhalten werden können.

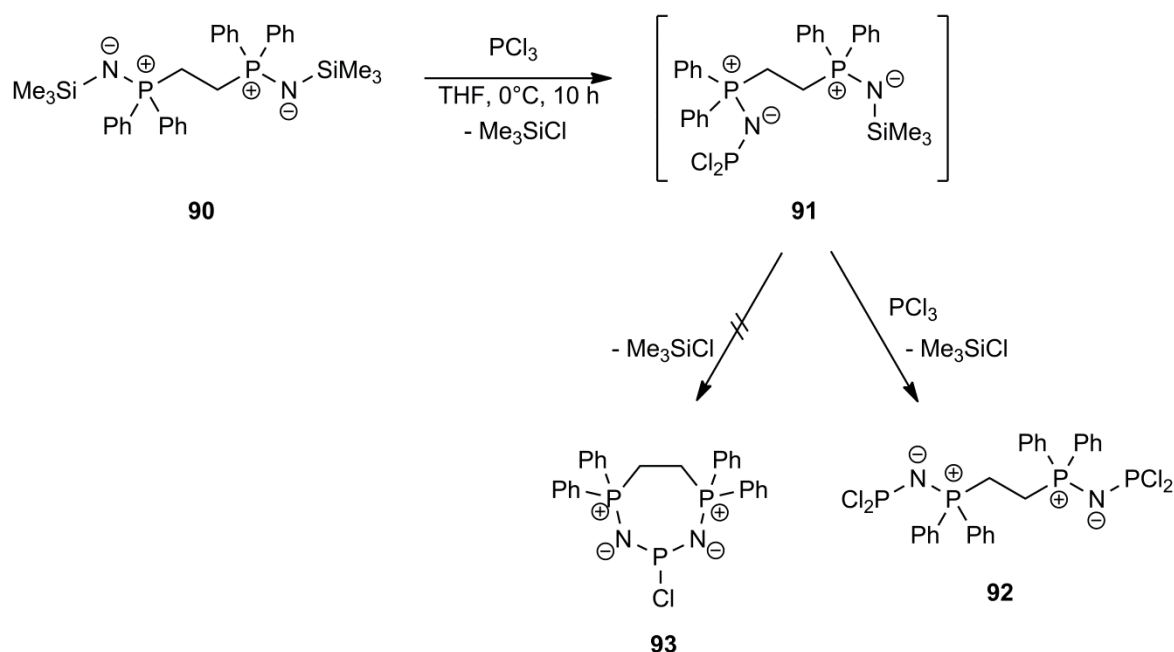
Dieses System lässt sich auch auf Verbindungen übertragen, welche zwei Phosphanzentren im Molekül enthalten, beispielsweise 1,2-Bis-(diphenylphosphan)ethan, $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$. Wird letzteres mit einem Überschuss Trimethylsilylazid umgesetzt, kann das Bisiminophosphoran 1,2-Bis-(*N*-trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)-ethan (**90**) erhalten werden, welches 1974 erstmals von APPEL und RUPPERT hergestellt werden konnte (Schema 42).^[144]



Schema 42: Synthese von 1,2-Bis(*N*-trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)ethan (**90**).

6.2 Reaktion mit PCl_3

Bei der Umsetzung des Bisiminophosphorans **90** mit PCl_3 sind theoretisch zwei Reaktionswege möglich (Schema 43). Bei beiden entsteht als erstes das Dichlorphosphan **91**. Dieses könnte anschließend erneut mit PCl_3 zur zweifachen Dichlorphosphanverbindung **92** oder intramolekular zum 7-Ring **93** weiterreagieren. Bei verschiedenen Umsetzungen mit unterschiedlichen Stöchiometrien kann jedoch nur die Entstehung von **92** beobachtet werden. Auch bei einer äquimolaren Umsetzung wird nur die zweifache Dichlorphosphanverbindung **92**, begleitet von nicht abreagiertem Edukt **90**, erhalten. Dies zeigt, dass die Reaktion von **91** mit PCl_3 deutlich schneller und bevorzugter abläuft als die intramolekulare Reaktion und auch als die von **90** mit PCl_3 . Bei Verwendung von zwei Äquivalenten PCl_3 kann gezielt das zweifache Bisdichlorphosphan **92** mit einer Ausbeute von 51 % hergestellt werden.



Schema 43: Reaktion von 1,2-Bis(*N*-trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)ethan (**90**) mit PCl_3 .

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **92** (Abbildung 93) kann jedoch sowohl für den A-Teil, als auch für den X-Teil nur eine Signalaufspaltung in je sechs Linien beobachtet werden. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei **92** die $^7J_{\text{PP}}$ -Kopplung ($J_{\text{AA}'}$) zwischen den isochronen $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratomen vernachlässigbar klein ist, was zur Folge hat, dass sowohl die äußeren als auch die mittleren Linien zusammenfallen und somit jeweils nur noch sechs anstatt zehn Linien für den A-Teil und den X-Teil zu beobachten sind. Aufgrund der Tatsache, dass nicht alle Linien im Spektrum erkennbar sind, ist es nicht möglich die J_{PP} -Kopplungskonstanten exakt dem Spektrum zu entnehmen. Da jedoch die Kopplung zwischen den Phosphan-Phosphoratomen über sieben Bindungen ($J_{\text{AA}'}$) vernachlässigbar klein ist, kann die $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ($J_{\text{XX}'}$) näherungsweise aus dem Abstand der Linien c und d (Abbildung 93) bestimmt werden, da dieser der Summe der Kopplungskonstanten $J_{\text{AA}'} + J_{\text{XX}'}$ bzw. der Differenz $J_{\text{AA}'} - J_{\text{XX}'}$ entspricht. Hieraus ergibt sich eine ungefähre $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 61.9 Hz. Des Weiteren kann aus dem Spektrum noch der Betrag für $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$, welcher dem Abstand der Linien a und b entspricht, angegeben werden. In diesem sind die $^2J_{\text{PP}}$ - und $^5J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten enthalten. Mit der Annahme, dass die $^5J_{\text{PP}}$ -Kopplung ($J_{\text{AX}'}$) deutlich kleiner ist als die Kopplung über zwei Bindungen (J_{AX}) kann der Betrag für N somit näherungsweise der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante zugeordnet werden. Diese liegt dann in etwa bei 94.5 Hz und somit zwischen derer in $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ (76.3 Hz) und $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ (118.0 Hz).

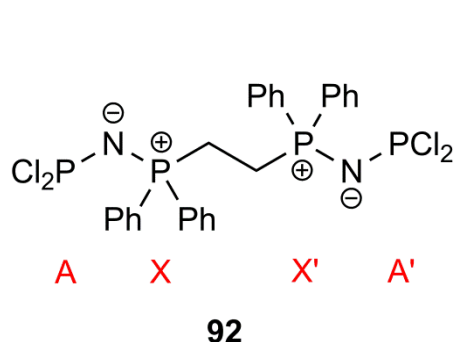


Tabelle 73: ^{31}P -NMR-Daten von **92** (aufgenommen in C_6D_6); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	92
$\delta^{31}\text{P}$ -PCl ₂	166.2
$\delta^{31}\text{P}$ -PPh ₂	22.0
$^2J_{\text{PP}}$	$\approx 94.5^{\text{a)}$
$^3J_{\text{PP}}$	$\approx 61.9^{\text{b)}$

$$^{\text{a)}} N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX'}}| \approx J_{\text{AX}}$$

$$^{\text{b)}} |J_{\text{AA'}} + J_{\text{XX'}}| \approx J_{\text{XX'}}$$

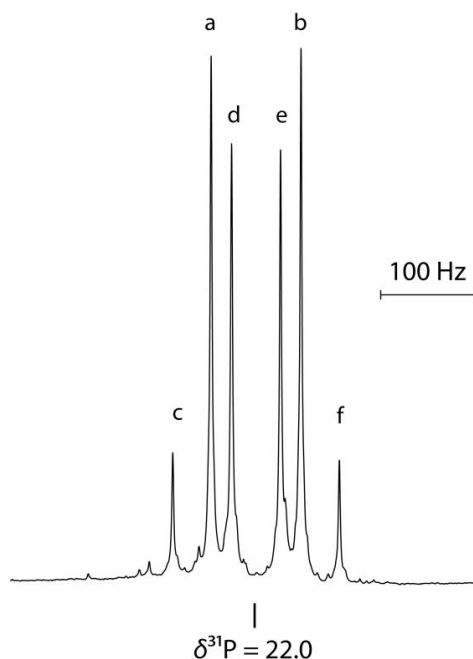


Abbildung 93: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **92** (aufgenommen in C_6D_6); gezeigt ist nur das Signal bei hohem Feld (X-Teil); A-Teil identisch.

Von dem Ethylenverbrückten zweifachen Dichlorphosphan **92** konnten zudem aus einer Acetonitril-Dichlormethanol-Lösung farblose Einkristalle gewonnen und die Molekülstruktur mittels einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P-1$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die molekulare Einheit (Abbildung 94) besteht aus zwei unabhängigen Molekülen, wobei bei jedem die Hälfte symmetriegeneriert ist. Das Inversionszentrum sitzt dabei in der Mitte der Ethylenbrücke. Die asymmetrische Einheit umfasst somit jeweils nur die Hälfte der beiden unabhängigen Formeleinheiten. Lösemittelmoleküle sind in das Kristallgitter nicht eingeschlossen. Ausgewählte Strukturparameter von **92** sind in Tabelle 74 zusammengefasst. Die $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphoratome P1 und P3 sind jeweils verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $104.9(1)^\circ$ und $116.7(1)^\circ$, die um P3 in einem Bereich zwischen $105.5(1)^\circ$ und $117.6(1)^\circ$. Die Phosphoratome der PCl_2 -Gruppen hingegen sind verzerrt pyramidal koordiniert. Die Winkel um P2 betragen $94.7(1)^\circ$, $104.7(1)^\circ$ und $105.3(1)^\circ$, die um P4 $94.5(1)^\circ$, $104.3(1)^\circ$ und $105.6(6)^\circ$. Die P–N–P-Winkel in den beiden unabhängigen Molekülen nehmen Werte von $146.5(1)^\circ$ und $150.0(1)^\circ$ an und sind somit etwas größer als die entsprechenden Winkel in den einfachen Iminophosphoranyldichlorphosphanen $\text{Ph}_3\text{PNPCl}_2$ ($141.4(4(1)^\circ)^{[35]}$ und $\text{pTol}_3\text{PNPCl}_2$ ($139.1(1)^\circ$), jedoch vergleichbar mit dem Winkel in $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ ($151.1(1)^\circ$). Die P–N-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich zwischen einer formalen P–N-Einfach- und einer P–N-Doppelbindung und stehen zudem in Einklang mit den vorher diskutierten Iminophosphoranylphosphanen. Die Bindungslängen zwischen dem Phosphoratom P2 und den Chloratomen betragen $2.149(1) \text{ \AA}$ und $2.167(1) \text{ \AA}$, die zwischen P4 und den Cl-Atomen $2.135(1) \text{ \AA}$ und $2.172(2) \text{ \AA}$. Damit sind die Bindungen erneut länger als die in beispielsweise Me_2NPCl_2

$(2.083 \text{ \AA})^{[56]}$ oder Cy_2NPCI_2 $(2.091(1) \text{ \AA}$ und $2.092(1) \text{ \AA})^{[57]}$, was auf die elektronenschiebende Eigenschaft der Iminophosphoranylgruppe zurückzuführen ist. Im Vergleich mit den P–Cl-Bindungslängen in den einfachen Iminophosphoranyldichlorphosphanen $\text{Ph}_3\text{PNPCI}_2$ $(2.138(1) \text{ \AA} / 2.144(1) \text{ \AA})$, $\text{Cy}_3\text{PNPCI}_2$ $(2.171(1) \text{ \AA} / 2.176(1) \text{ \AA})$ und $p\text{Tol}_3\text{PNPCI}_2$ $(2.150(1) \text{ \AA} / 2.155(1) \text{ \AA})$ fällt auf, dass in eben genannten die Bindungen jeweils in etwa gleich lang sind, während sich in **92** die Bindungen von einem Phosphoratom zu den beiden Chloratomen in ihren Längen deutlich unterscheiden.

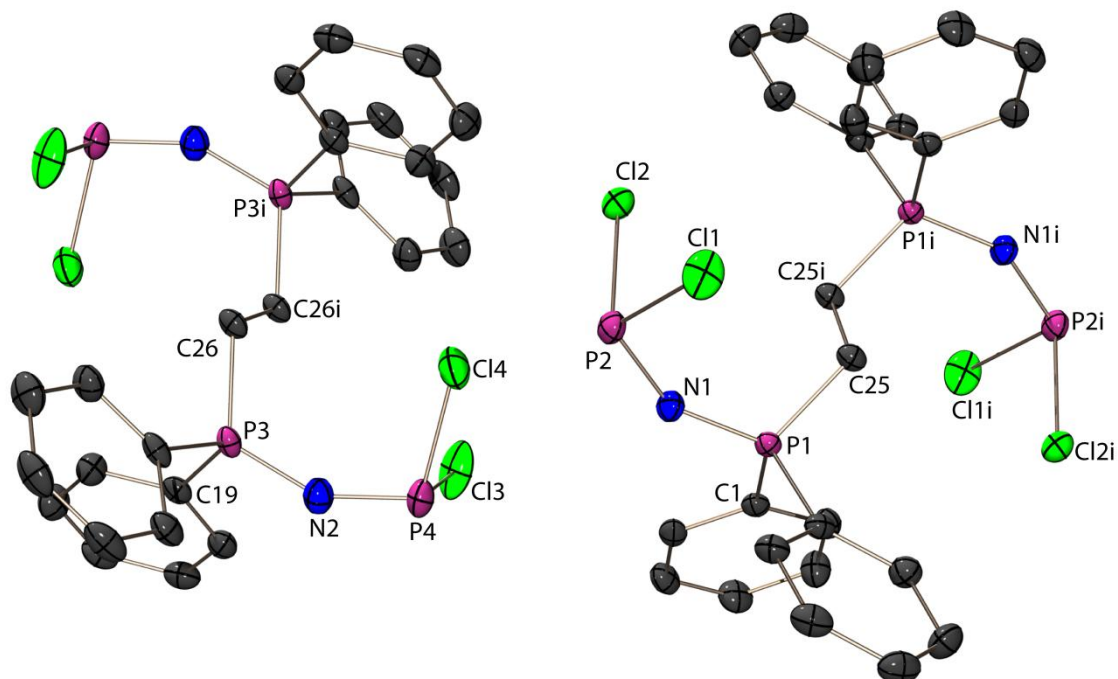


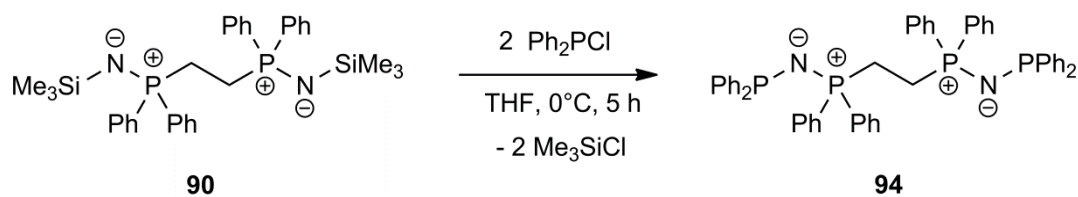
Abbildung 94: Molekülstruktur von **92** im Kristall; Molekulare Einheit; Symmetrieoperation: $i = 1-x, -y, -z$; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 74: Ausgewählte Strukturparameter von **92**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.582(2)	P2–N1–P1	146.5(1)	P1–N1–P2–Cl1	–25.1(3)
P2–N1	1.577(2)	N1–P2–Cl1	105.3(1)	P1–N1–P2–Cl2	74.1(2)
P2–Cl1	2.149(1)	N1–P2–Cl2	104.7(1)	C1–P1–N1–P2	–154.0(2)
P2–Cl2	2.167(1)	Cl1–P2–Cl2	94.7(1)	C7–P1–N1–P2	87.2(3)
P1–C1	1.801(2)	N1–P1–C1	107.9(1)	C25–P1–N1–P2	–32.9(3)
P1–C7	1.803(2)	N1–P1–C7	111.1(1)		
P1–C25	1.814(2)	N1–P1–C25	116.7(1)	P3–N2–P4–Cl3	–64.5(3)
C25–C25i	1.530(3)	C1–P1–C7	108.6(1)	P3–N2–P4–Cl4	34.4(3)
C1–C2	1.394(3)	C1–P1–C25	107.5(1)	C13–P3–N2–P4	–123.2(3)
		C7–P1–C25	104.9(1)	C19–P3–N2–P4	118.6(3)
P3–N2	1.584(2)	P1–C25–C25i	113.8(2)	C26–P3–N2–P4	–1.8(3)
P4–N2	1.572(2)				
P4–Cl3	2.172(1)	P4–N2–P3	150.0(2)		
P4–Cl4	2.135(1)	N2–P4–Cl3	104.3(1)		
P3–Cl3	1.804(2)	N2–P4–Cl4	105.6(1)		
P3–Cl9	1.800(2)	Cl3–P4–Cl4	94.5(1)		
P3–C26	1.812(2)	N2–P3–Cl3	109.8(1)		
C26–C26i	1.529(3)	N2–P3–Cl9	109.6(1)		
C13–C14	1.395(4)	N2–P3–C26	117.6(1)		
		C13–P3–Cl9	107.8(1)		
		C13–P3–C26	106.2(1)		
		C19–P3–C26	105.5(1)		
		P3–C26–C26i	113.3(2)		

6.3 Reaktion mit Ph₂PCl

Analog zu den Reaktionen der Iminophosphorane R₃PNSiMe₃ mit Chlordiphenylphosphan reagiert auch das Bisiminophosphoran **90** unter Abspaltung von TMS-Chlorid. Wird Ph₂PCl im zweifachen Überschuss eingesetzt entsteht dabei **94** (Schema 44).


 Schema 44: Reaktion von 1,2-Bis(*N*-trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)ethan (**90**) mit Ph₂PCl.

Wie in **92** sind die vier Phosphorkerne in **94** paarweise isochron und anisogam und bilden somit ein AA'XX'-Spinsystem. Auch bei dieser Verbindung reduziert sich das Aufspaltungsmuster des A- und des X-Teils aufgrund der vernachlässigbar kleinen Kopplung über sieben Bindungen ($J_{\text{AA}'}$) auf jeweils sechs anstatt der sonst für dieses Spinsystem typischen zehn Linien. Daher können die J_{PP} -Kopplungskonstanten nicht

exakt aus dem Spektrum ermittelt werden. Da jedoch die $^7J_{PP}$ -Kopplung nahezu null ist, lässt sich die $^3J_{PP}$ -Kopplungskonstante ($J_{XX'}$) näherungsweise aus dem Abstand der äußersten und der dritten Linie eines Subspektrums bestimmen, da dieser der Summe der Kopplungskonstanten $J_{AA'} + J_{XX'}$ bzw. der Differenz $J_{AA'} - J_{XX'}$ entspricht. Hieraus ergibt sich eine ungefähre $^3J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 52.0 Hz. Des Weiteren kann auch hier der Betrag für $N = |J_{AX} + J_{AX'}|$, welcher dem Abstand der intensivsten Linien entspricht, angegeben werden. Mit der Annahme, dass die $^5J_{PP}$ -Kopplung ($J_{AX'}$) deutlich kleiner ist als die Kopplung über zwei Bindungen (J_{AX}) kann der Betrag für N somit näherungsweise der $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante (J_{AX}) zugeordnet werden. Diese liegt dann in etwa bei 107.3 Hz und somit im Bereich der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (104.7 Hz) $p\text{Tol}_3\text{PNPPh}_2$ (105.6 Hz).

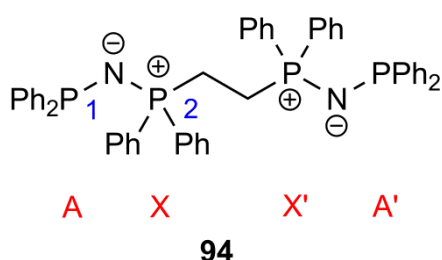


Tabelle 75: ^{31}P -NMR-Daten von **94** (aufgenommen in THF); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		94
$\delta^{31}\text{P}$	-P1	38.7
	-P2	20.3
$^2J_{PP}$		$\approx 107.3^{\text{a)}$
$^3J_{PP}$		$\approx 52.0^{\text{b)}$

a) $N = |J_{AX} + J_{AX'}| \approx J_{AX}$

b) $|J_{AA'} + J_{XX'}| \approx J_{XX'}$

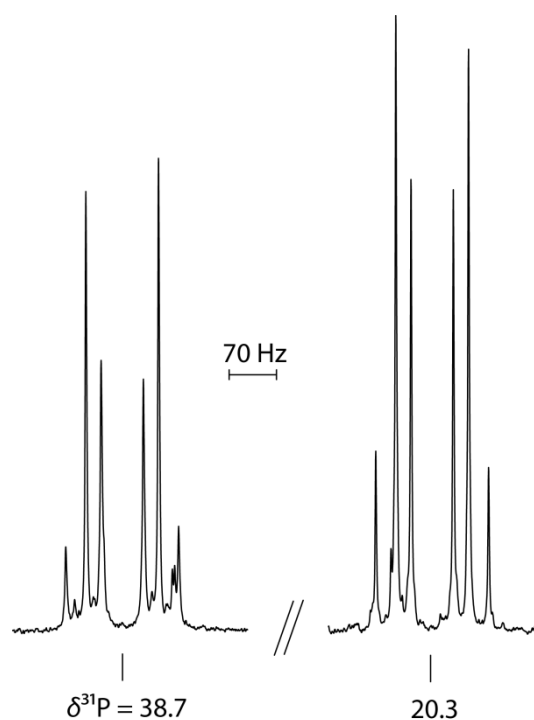
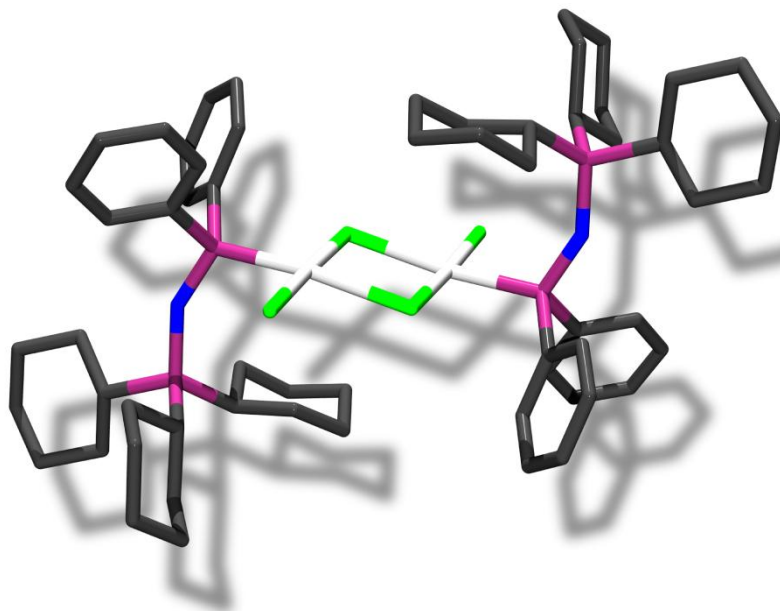


Abbildung 95: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **94** (aufgenommen in THF).

7 Übergangsmetallkomplexe



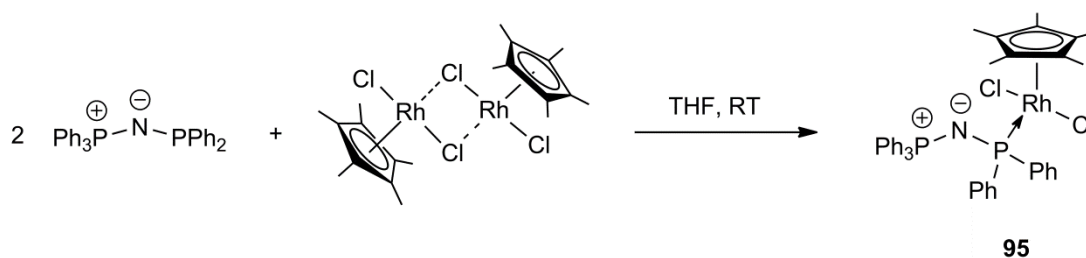
7.1 Allgemeines

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, spielen Phosphane eine wichtige Rolle als Liganden für Übergangsmetalle in der homogenen Katalyse.^[5] Vorangegangene Arbeiten zeigten zudem, dass vor allem elektronenreiche Phosphane von Interesse sind, da Metallkomplexe mit stark elektronenschiebenden Phosphanen häufig Reaktionen eingehen, die mit weniger basischen Phosphanen nicht möglich wären.^[17,18] Zudem sollten elektronenreiche Phosphane in der Lage sein, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen generell die komplexierenden Eigenschaften der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane untersucht werden. Dabei soll der Frage nachgegangen werden, ob Komplexe gebildet werden, in denen das Phosphoratom an das Metall koordiniert und wie die entstehenden Komplexe aussehen. Hierzu wurden Umsetzungen mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen und –komplexen durchgeführt. Auch soll untersucht werden, ob die Iminophosphoranylphosphane tatsächlich in der Lage sind, Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren.

7.2 Rhodium(III)-Komplexe

Die Umsetzung des Iminophosphoranyl-substituierten Phosphans $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (**72a**) mit Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)dimer, $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$, in THF führt glatt zu dem Rhodiumkomplex **95**, welcher nach Umkristallisation aus einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan in Form weinroter Kristalle mit einer Ausbeute von 71 % isoliert werden kann (Schema 45).



Schema 45: Synthese des Rhodiumkomplex **95** aus $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ und $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **95** ist in Abbildung 96 dargestellt und zeigt zwei Signale, die jeweils in ein Dublett aus Dubletts aufspalten. Eine Dublettaufspaltung wird jeweils durch die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung hervorgerufen. Die Kopplungskonstante hierzu beträgt 62.6 Hz und ist somit etwa 30 Hz kleiner als die entsprechende Kopplung im freien Phosphan $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2$ (93.4 Hz).^[104] Die zweite Dublettaufspaltung wird jeweils durch die Kopplung der Phosphorkerne zum Rhodiumkern verursacht, über eine Bindung im Fall von P1 (52.1 ppm) bzw. über drei Bindungen im Fall von P2 (9.0 ppm). Die $^1J_{\text{RhP-}}$ und $^3J_{\text{RhP-}}$ -Kopplungskonstanten betragen 151.9 Hz und 4.1 Hz. Im

Vergleich mit anderen literaturbekannten Rhodiumkomplexen des Typs $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{PR}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}, \text{Cy}, \text{Ph}$) zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung. In diesen Komplexen liegt die $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstante zwischen 134 und 146 Hz.^[145,146]

Tabelle 76: ^{31}P -NMR-Daten von **95** (aufgenommen in CD_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	95
$\delta^{31}\text{P}$ -P1	52.1 (dd)
-P2	9.0 (dd)
$^1J_{\text{RhP}}$	151.9
$^3J_{\text{RhP}}$	4.1
$^2J_{\text{PP}}$	62.6

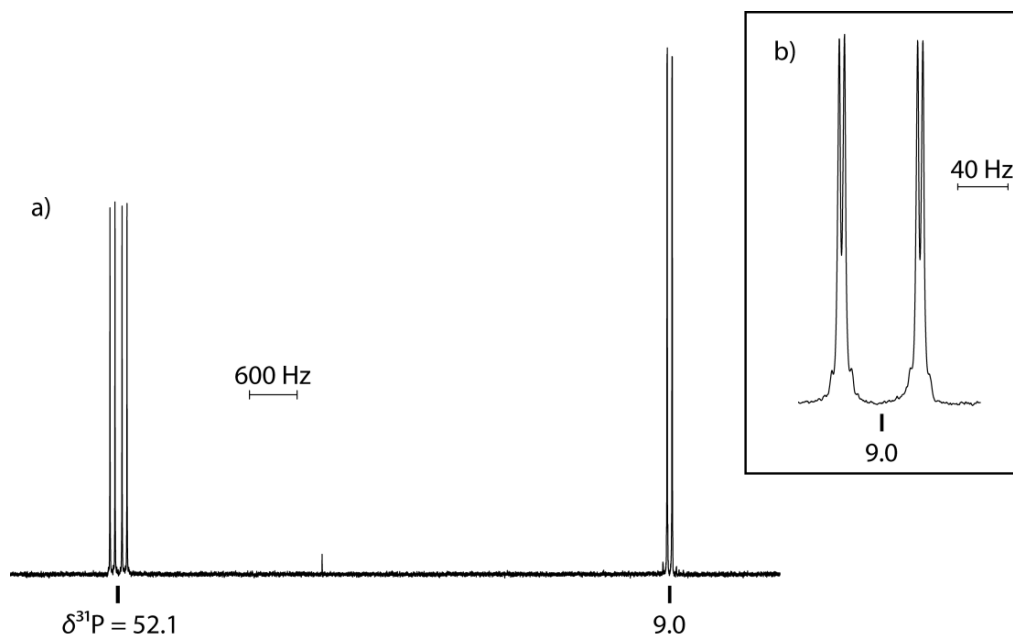
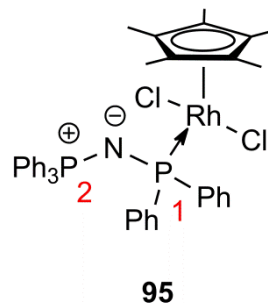


Abbildung 96: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **95** (aufgenommen in CD_2Cl_2); a) gesamtes Spektrum; b) Vergrößerung des Signals bei 9.0 ppm

Von dem Rhodiumkomplex **95** konnten nach Umkristallisation aus einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan Einkristalle gewonnen werden und die Molekülstruktur durch Röntgenbeugungsexperimente aufgeklärt werden. Der Komplex kristallisiert in Form roter Platten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekül, zwei Molekülen Acetonitril und einem Dichlormethan-Molekül, letztere sind in Abbildung 97 aufgrund der Übersichtlichkeit jedoch nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 77 aufgelistet.

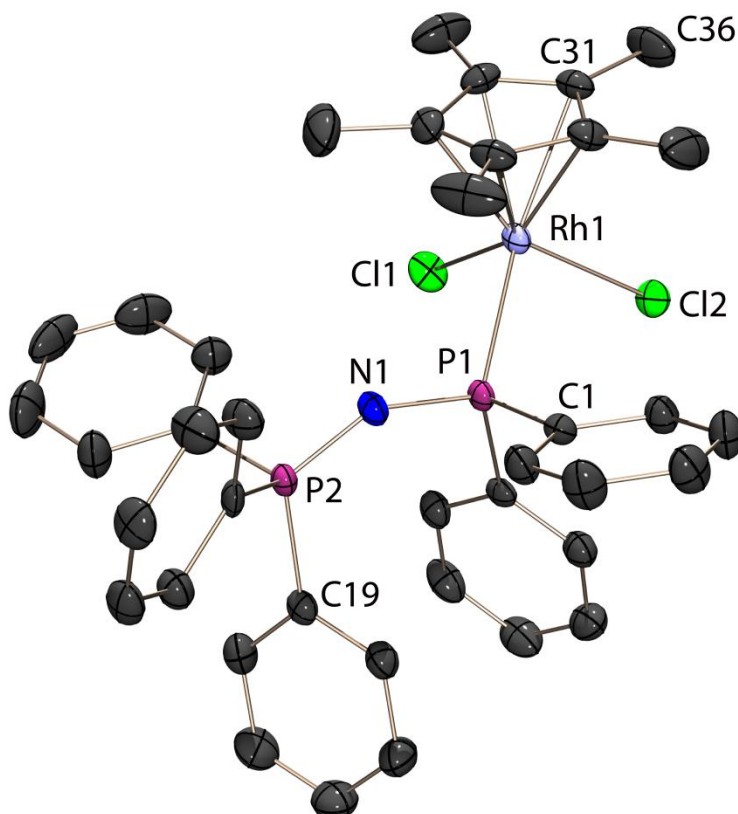


Abbildung 97: Molekülstruktur von **95** im Kristall; Asymmetrische Einheit; Wasserstoffatome und Solvensmoleküle MeCN und CH_2Cl_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die beiden Phosphoratome sind, wie in den zuvor beschriebenen PNP-Kationen, verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um P2 liegen zwischen $103.5(2)^\circ$ und $116.6(2)^\circ$, um P1 zwischen $104.5(2)^\circ$ und $114.4(2)^\circ$. Um das Rhodiumatom liegt eine Klavierstuhlgeometrie vor. Von unten ist das Rhodiumatom trigonal pyramidal von den beiden Chlor- und dem Phosphoratom umgeben (Winkel: P1-Rh1-Cl1 : $90.3(1)^\circ$; P1-Rh1-Cl2 : $91.6(1)^\circ$; Cl1-Rh1-Cl2 : $92.0(1)^\circ$) und von oben durch den Cp^* -Ring koordiniert. Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $146.1(2)^\circ$ und ist somit 18° größer als der entsprechende Winkel im freien Phosphan $\text{Ph}_3\text{PNPPH}_2$ ($128.1(1)^\circ$)^[35] und auch größer als die Winkel, die in den PNP-Kationen **82a** – **85a** vorliegen (Kapitel 5.4), was auf den hohen sterischen Anspruch der Cp^*RhCl_2 -Gruppe zurückzuführen ist. Auf die P–N-Bindungslängen hat die Komplexbildung dagegen wenig Einfluss. In **95** betragen

diese 1.629(3) Å (P1–N1) und 1.565(3) Å (P2–N1), in Ph₃PNPPh₂ haben die entsprechenden Bindungen eine Länge von 1.662(2) Å bzw. 1.563(2) Å.^[35] Auch die P–C-Bindungslängen P1–C1 (1.830(3) Å) und P1–C7 (1.841(3) Å) stehen in Einklang mit denen im freien Phosphan (1.840(2) Å und 1.844(2) Å) und werden somit durch die Komplexbildung wenig beeinflusst.

Tabelle 77: Ausgewählte Strukturparameter von **95**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.629(3)	P1–N1–P2	146.1(2)	P2–N1–P1–Rh1	143.3(3)
P2–N1	1.565(3)	N1–P1–Rh1	114.4(1)	P2–N1–P1–C1	–95.9(4)
Rh1–P1	2.318(1)	C1–P1–Rh1	109.9(1)	P2–N1–P1–C7	15.2(4)
Rh1–Cl1	2.416(1)	C7–P1–Rh1	114.2(1)	N1–P1–Rh1–Cl1	–74.7(1)
Rh1–Cl2	2.425(1)	C1–P1–N1	105.3(2)	N1–P1–Rh1–Cl2	–166.7(1)
Rh1–C31	2.240(3)	C7–P1–N1	107.7(1)		
Rh1–C32	2.174(3)	C1–P1–C7	104.5(2)		
Rh1–C33	2.180(3)	Cl1–Rh1–Cl2	92.0(1)		
Rh1–C34	2.148(4)	Cl1–Rh1–P1	90.3(1)		
Rh1–C35	2.239(3)	Cl2–Rh1–P1	91.6(1)		
P1–C1	1.830(3)	N1–P2–C13	112.6(2)		
P1–C7	1.841(3)	N1–P2–C19	116.6(2)		
P2–C13	1.824(3)	N1–P2–C25	110.6(2)		
P2–C19	1.819(3)	C13–P2–C19	103.5(2)		
P2–C25	1.808(4)	C13–P2–C25	104.7(2)		
C1–C2	1.394(5)	C19–P2–C25	108.0(2)		
C31–C32	1.450(5)				
C31–C36	1.494(5)				
C19–C20	1.389(5)				

Der Abstand zwischen dem Phosphoratom P1 und Rh1 beträgt 2.318(1) Å. Die Bindungen zwischen dem Rhodiumatom und den beiden Chloratomen haben Längen von 2.416(1) Å und 2.425(1) Å. In Abbildung 98 sind einige literaturbekannte Cp*RhCl₂PR₃-Komplexe aufgeführt, die zu einem Strukturvergleich herangezogen werden sollen.^[147,148,149,150] Ausgewählte Bindungsparameter dieser Vergleichskomplexe sind in Tabelle 78 aufgelistet. Vor allem der Vergleich mit Cp*RhCl₂PPh₃ (**A**) ist interessant, da sich beide Komplexe lediglich durch einen formalen Austausch einer Phenylgruppe durch einen Ph₃PN-Rest unterscheiden. Bei Vergleich von **95** mit Komplex **A** fällt auf, dass der Rh–P-Abstand in **95** etwas kürzer ist als in **A**, während die Rh–Cl-Bindungen in **95** etwas länger sind. Auch in **C** und **D** sind die Rh–P-Abstände etwas länger und die Rh–Cl leicht kürzer als in **95**. Der Vergleich mit **B** zeigt dagegen eine recht gute Übereinstimmung.

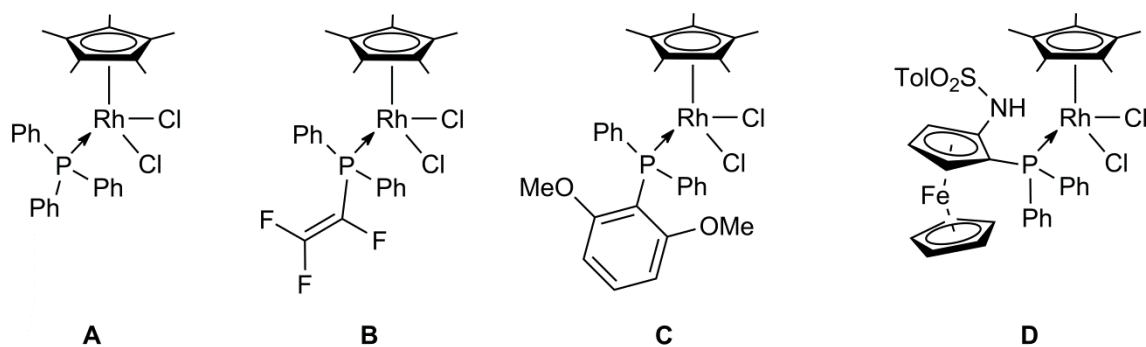


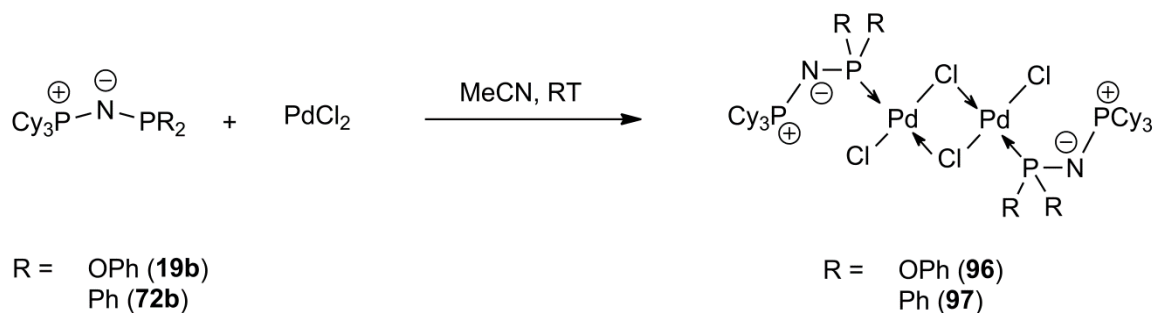
Abbildung 98: Literaturbekannte $\text{Cp}^*\text{RhCl}_2\text{PR}_3$ -Komplexe zum Vergleich der Strukturparameter.

Tabelle 78: Vergleich der Atomabstände in den Rh-Komplexen **95**, **A**, **B**, **C** und **D**.

	Bindungslängen [Å]				
	95	A ^[147]	B ^[148]	C ^[149]	D ^[150]
P–Rh	2.318(1)	2.341(2)	2.313(6)	2.366(1)	2.365(1)
Rh–Cl1	2.416(1)	2.392(2)	2.400(5)	2.392(1)	2.401(1)
Rh–Cl2	2.425(1)	2.415(2)	2.419(6)	2.411(1)	2.409(1)

7.3 Palladium(II)-Komplexe

Bei den Umsetzungen der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{OPh})_2$ (**19b**) und $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**) mit einer äquimolaren Menge an Palladiumdichlorid entstehen die zweikernigen, Chlor-verbrückten Pd-Komplexe $[\text{PdCl}_2\{\text{P}(\text{R})_2(\text{NPCy}_3)\}]_2$ ($\text{R} = \text{OPh}, \text{Ph}$) (Schema 46). Werden die Reaktionen in Acetonitril durchgeführt, fallen die Komplexe als gelbe Feststoffe aus, welche anschließend zur Aufreinigung umkristallisiert werden können.

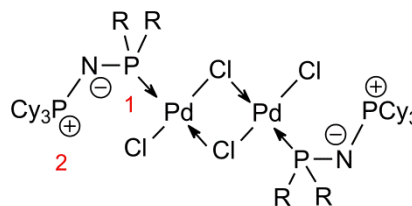


Schema 46: Synthese der zweikernigen Chlorverbrückten Pd-Komplexe **96** und **97**.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Komplexe jeweils zwei Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebungen im Bereich zwischen 30 und 40 ppm. Die Signale im Spektrum von **96** spalten jeweils in ein Dublett auf. Die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 24.4 Hz. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **97** kann eine Dublettaufspaltung allerdings nicht beobachtet werden, es sind nur zwei relativ breite Singuletts zu erkennen, die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ist folglich relativ klein und die Aufspaltung nicht aufgelöst. Die ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 79 zusammengefasst.

Tabelle 79: ^{31}P -NMR-Daten der Pd-Komplexe $[\text{PdCl}_2\{\text{P}(\text{R})_2(\text{NPCy}_3)\}]_2$ **96** und **97** (aufgenommen in C_6D_6); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

		96	97
	R =	OPh	Ph
$\delta^{31}\text{P}$	P1	33.4 (d)	37.1 (s)
	P2	36.4 (d)	38.1 (s)
$^2J_{\text{PP}}$		24.4	–



Von dem Palladiumkomplex $[\text{PdCl}_2\{\text{P}(\text{OPh})_2(\text{NPCy}_3)\}]_2$ (**96**) konnten Einkristalle gewonnen und die Molekül- und Kristallstruktur durch Röntgenbeugungsexperimente aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert in Form gelber Tafeln in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht lediglich aus der Hälfte des Moleküls, die zweite Hälfte wird durch eine Spiegelung am Inversionszentrum, welches sich in der Mitte des viergliedrigen Pd_2Cl_2 -Rings befindet, erzeugt (Abbildung 99). Zusätzlich enthält die asymmetrische Einheit ein fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül, welches in Abbildung 99 aus Gründen der

Übersichtlichkeit jedoch nicht dargestellt ist. Ausgewählte Strukturparameter von **96** können der Tabelle 80 entnommen werden.

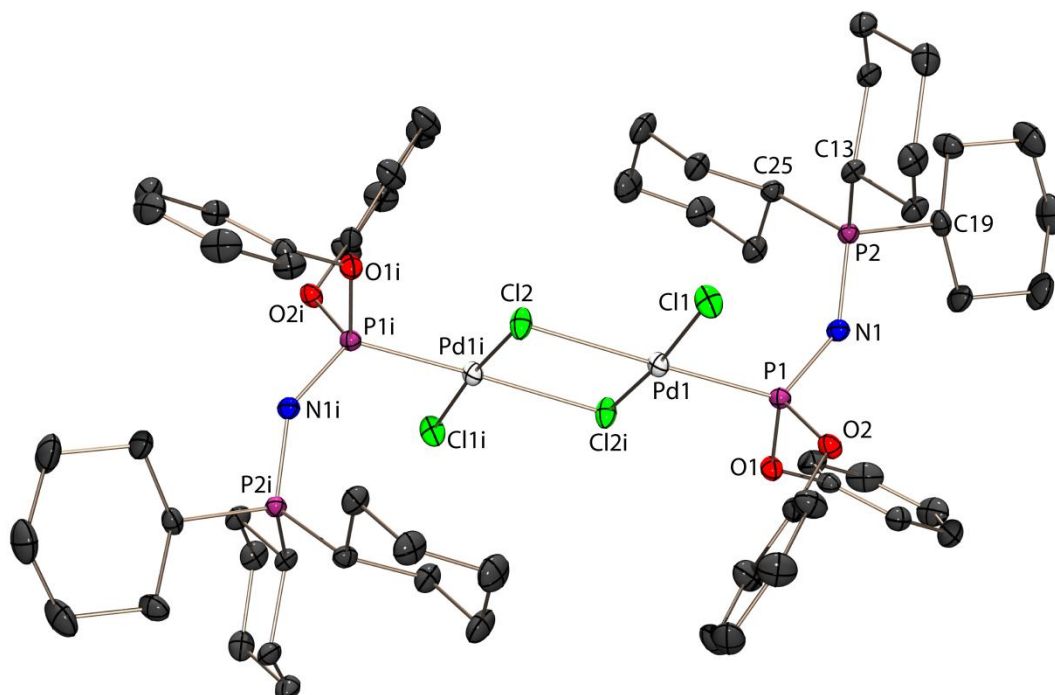


Abbildung 99: Molekülstruktur von **96** im Kristall; Molekulare Einheit; Wasserstoffatome und Solvensmolekül CH_2Cl_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation: $i = -x, -y, 2-z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 80: Ausgewählte Strukturparameter von **96**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
P1–N1	1.560(2)	P1–N1–P2	143.8(1)	P2–N1–P1–O1	127.7(2)
P2–N1	1.586(2)	P1–Pd1–Cl1	88.5(2)	P2–N1–P1–O2	–123.0(2)
P1–O1	1.616(2)	P1–Pd1–Cl2	178.6(2)	P2–N1–P1–Pd1	4.8(3)
P1–O2	1.615(2)	Cl1–Pd1–Cl2	91.7(2)	Cl1–Pd1–Cl2–Pd1i	175.6(1)
P1–Pd1	2.197(1)	Cl1–Pd1–Cl2i	174.8(2)	P1–Pd1–Cl2i–Pd1i	–178.6(2)
Pd1–Cl1	2.290(1)	Cl2–Pd1–Cl2i	85.6(2)		
Pd1–Cl2	2.441(1)	N1–P1–Pd1	121.2(1)		
Pd1–Cl2i	2.329(1)	N1–P1–O1	107.8(1)		
O1–C1	1.407(3)	N1–P1–O2	104.1(1)		
O2–C7	1.403(3)	O1–P1–O2	103.4(1)		
P2–C13	1.819(2)	O1–P1–Pd1	106.5(1)		
P2–C19	1.833(2)	O2–P1–Pd1	112.5(1)		
P2–C25	1.828(2)	N1–P2–C13	111.0(1)		
C1–C2	1.378(3)	N1–P2–C19	106.3(1)		
C13–C14	1.541(3)	N1–P2–C25	113.9(1)		
		C13–P2–C19	108.8(1)		
		C13–P2–C25	108.1(1)		
		C19–P2–C25	108.7(1)		

In Abbildung 101 sind einige literaturbekannte zweikernige Pd-Komplexe des Typs $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ aufgeführt, die für einen Strukturvergleich herangezogen werden sollen. Ausgewählte Bindungsparameter dieser Vergleichskomplexe sind in Tabelle 81 aufgelistet. Die Phosphoratome in **96** zeigen beide eine verzerrt tetraedrische Koordination. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $103.4(1)^\circ$ und $121.2(1)^\circ$, um P2 zwischen $106.3(1)^\circ$ und $113.9(1)^\circ$. Wie in Abbildung 100 und in den Bindungswinkeln deutlich zu erkennen, ist das Palladiumatom annähernd quadratisch planar koordiniert. Im Vergleich mit literaturbekannten zweikernigen Pd-Komplexen dieses Typs zeigt sich dabei eine gute Übereinstimmung. In den in Abbildung 101 gezeigten Komplexen ist das Palladiumatom ebenfalls leicht verzerrt quadratisch planar von den Chloratomen und dem Phosphanliganden umgeben. In Abbildung 100 ist des Weiteren zu erkennen, dass die Atome P2, N1, P1, Pd1 und Cl2 nahezu in einer Ebene zum Liegen kommen. Diese Lage der Atome wird zudem durch den Torsionswinkel P2–N1–P1–Pd1, welcher einen Betrag von $4.8(3)^\circ$ hat, bestätigt.

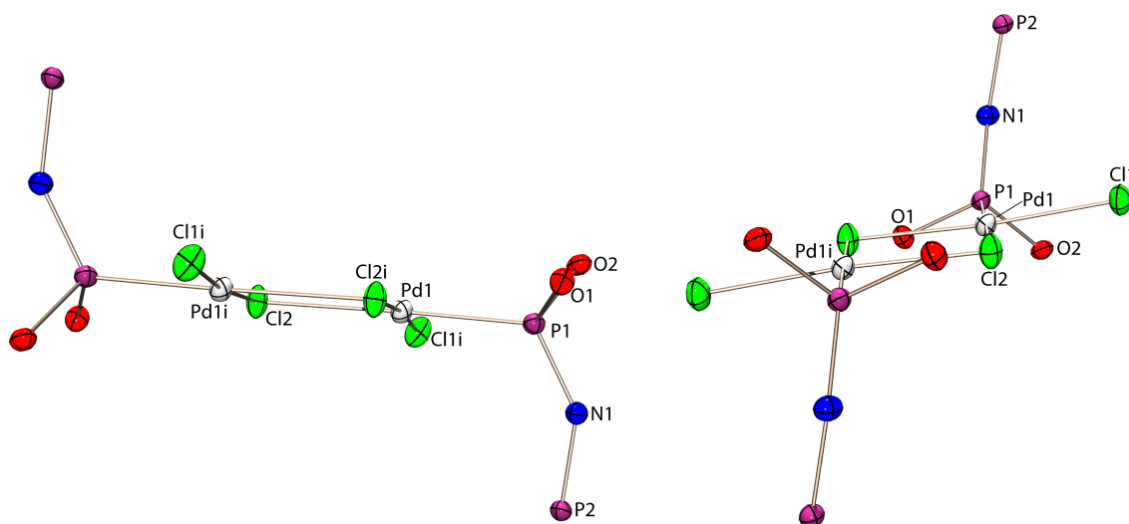


Abbildung 100: Molekülstruktur von **96** im Kristall; zwei Ansichten der molekularen Einheit; Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sowie das Solvensmolekül CH_2Cl_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation: $i = -x, -y, 2-z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $143.8(1)^\circ$ und ist somit nur geringfügig größer als der entsprechende Winkel im freien Phosphan **19b** ($138.1(1)^\circ$, Kapitel 4.1.4.1). Die P–N-Bindungslängen in **96** betragen $1.586(2) \text{ \AA}$ (P2–N1) und $1.560(2) \text{ \AA}$ (P1–N1). Im Vergleich mit **19b** zeigt sich, dass die Bindung zwischen P2 und dem Stickstoffatom in **96** etwas länger ist als die entsprechende Bindung in **19b** ($1.570(2) \text{ \AA}$), während der Atomabstand zwischen P1 und N1 in **96** sich verkürzt (**19b**: $1.599(2) \text{ \AA}$). Auch bei den P–O-Bindungslängen sind leichte Unterschiede zu erkennen. In **19b** betragen diese $1.662(2) \text{ \AA}$ und $1.698(2) \text{ \AA}$, in **96** sind diese Bindungen mit $1.615(2) \text{ \AA}$ und $1.616(2) \text{ \AA}$ etwas kürzer. Die Abstände zwischen dem Palladiumatom und den verbrückenden Chloratomen des viergliedrigen Rings sind mit $2.329(1) \text{ \AA}$ (Pd1–Cl2i) und $2.441(1) \text{ \AA}$ (Pd1–Cl2) unterschiedlich lang. Der größere Abstand liegt vor, wenn das Chloratom in

trans-Position zum Phosphanliganden liegt. Der Atomabstand zwischen dem Palladiumatom Pd1 und dem exocyclischen Chloratom Cl11 beträgt 2.290(1) Å und ist somit etwas kleiner als der zu den verbrückenden Chloratomen im viergliedrigen Ring. Beim Vergleich der Palladium-Chlorabstände mit denen in ähnlichen zweikernigen Pd-Komplexen dieses Typs zeigt sich eine gute Übereinstimmung. In den Komplexen **A** – **D** (Abbildung 101) ist ebenfalls der Atomabstand zwischen dem Palladiumatom und dem zum Phosphanliganden *trans*-ständigen Chloratom des viergliedrigen Rings länger als der Abstand zum *cis*-ständigen Chloratom. Auch die Abstände zwischen dem Phosphor- und dem Palladiumatom in **96** liegen im gleichen Bereich wie in den Komplexen **A** – **D**. In letzteren variiert der Abstand zwischen 2.187(3) Å (**A**) und 2.237(3) Å (**B**), in **96** hat dieser einen Betrag von 2.197(1) Å.

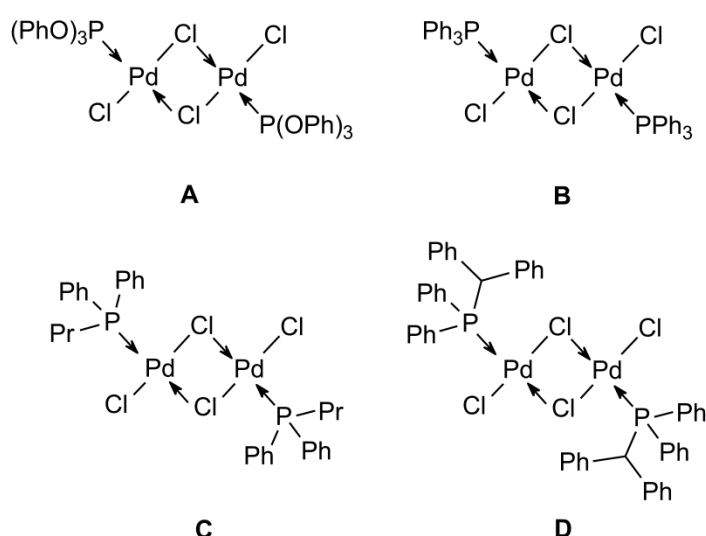
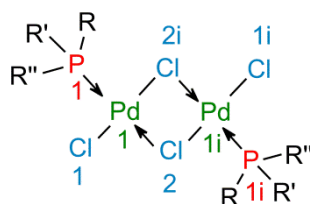


Abbildung 101: Literaturbekannte $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexe zum Vergleich der Strukturparameter.

Tabelle 81: Vergleich ausgewählter Atomabstände in den $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexen **96** und **97** mit den literaturbekannten Komplexen **A** – **E**; Nummerierungsschema unten.

Atomabstände [Å]						
	96	97	A ^[151]	B ^[152]	C ^[153]	D ^[154]
P1–Pd1	2.197(1)	2.217(1)	2.187(3)	2.228(1)	2.228(1)	2.237(3)
Pd1–Cl11	2.290(1)	2.303(1)	2.269(3)	2.272(1)	2.268(1)	2.260(3)
Pd1–Cl12	2.441(1)	2.464(1)	2.413(3)	2.413(1)	2.444(1)	2.414(3)
Pd1–Cl2i	2.329(1)	2.334(1)	2.309(2)	2.323(1)	2.321(1)	2.323(3)



Auch von dem Palladiumkomplex **97** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten und die Molekülstruktur ermittelt werden. Der Komplex kristallisiert, wie der Pd-Komplex **96**, in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht auch bei diesem Komplex aus einer halben Formeleinheit, das komplette Molekül wird durch eine Spiegelung am Inversionszentrum verwirklicht. In der Elementarzelle sind zudem ein Dichlormethan- und ein Toluolmolekül enthalten, wobei letzteres fehlgeordnet ist. Die molekulare Einheit ist in Abbildung 102 gezeigt, die Solvensmoleküle sind dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. In Tabelle 82 sind ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel zusammengefasst. Generell zeigt die Struktur von **97** wenig Abweichungen zu der von **96**. Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, die Koordination des Palladiumatoms ist annähernd quadratisch planar (Abbildung 103) und die Atome Pd1 und Cl2 liegen in etwa in einer Ebene, welche von P2–N1–P1 aufgespannt wird (Torsionswinkel P2–N1–P1–Pd1: $-5.8(3)^\circ$). Die P–N- und P–C-Bindungslängen zeigen keine Auffälligkeiten und liegen im erwarteten Bereich. Bei den Pd–Cl-Atomabständen kann, wie bei **96** und den Vergleichskomplexen **A** – **D** (Abbildung 101), beobachtet werden, dass die Abstände zu den verbrückenden Chloratomen unterschiedlich lang sind. Der Abstand zum Chloratom Cl2, welches in *trans*-Position zum Phosphanliganden liegt, beträgt $2.464(1) \text{ \AA}$, der zum *cis*-ständigen Cl-Atom Cl2i ist mit $2.334(1) \text{ \AA}$ etwas kürzer. Der P–Pd-Abstand beträgt $2.217(1) \text{ \AA}$ und steht somit in Einklang mit denen in **96** ($2.197(1) \text{ \AA}$) und den Vergleichsstrukturen **A** – **D**.

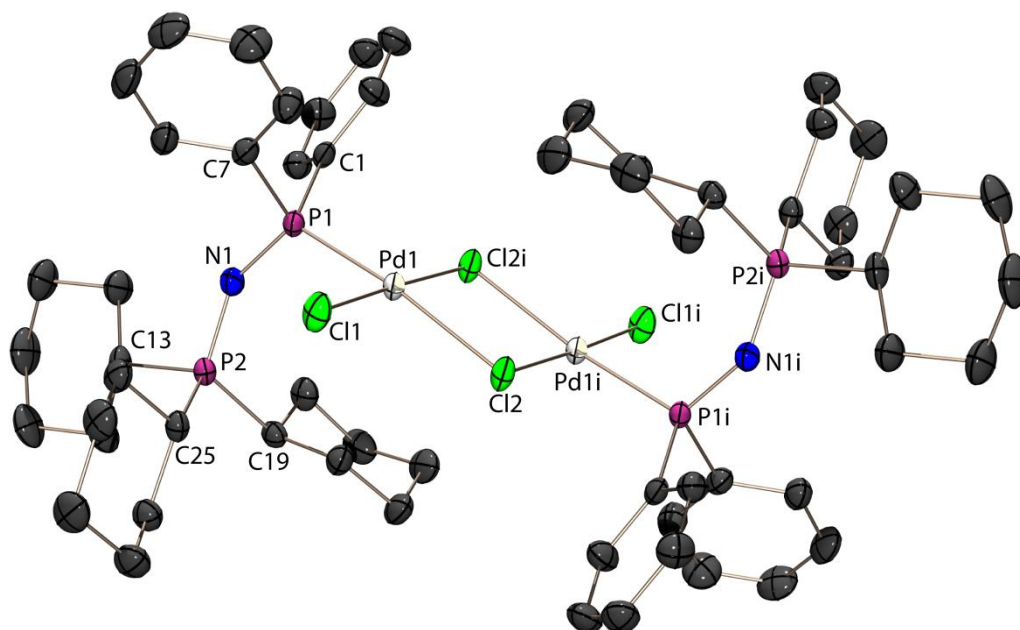
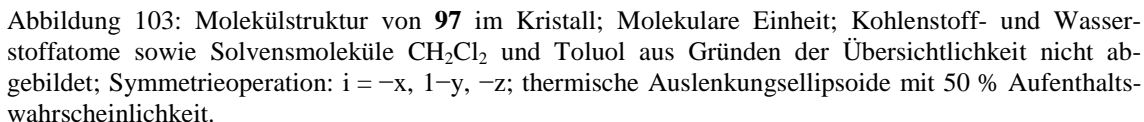
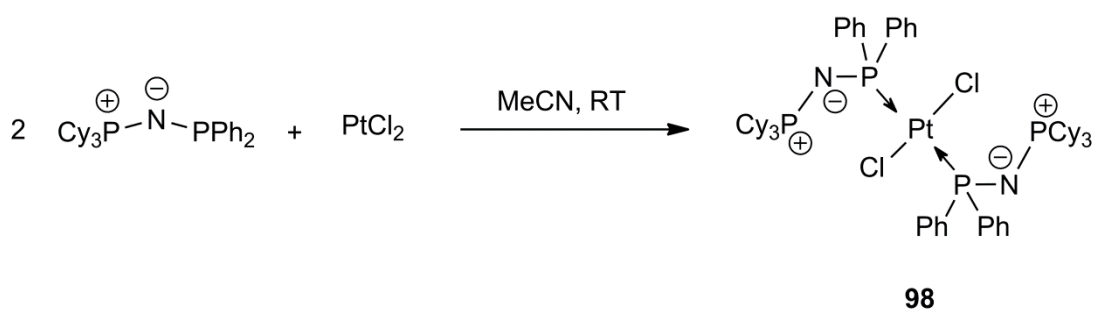


Abbildung 102: Molekülstruktur von **97** im Kristall; Molekulare Einheit; Wasserstoffatome und Solvensmoleküle Toluol und CH_2Cl_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieeoperation: $i = -x, 1-y, -z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



7.4 Platin(II)-Komplexe

Bei Umsetzungen des Iminophosphoranyl-substituierten Phosphans $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**) mit Platindichlorid kann die Bildung eines den Palladiumkomplexen entsprechenden zweikernigen, Chlorverbrückten Platinkomplex des Typs $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{Ph})_2(\text{NPCy}_3)\}]_2$ nicht beobachtet werden. Sowohl bei äquimolarer Umsetzung, als auch mit einem zweifachen Überschuss an **72b** bildet sich ein Komplex, in dem ein PtCl_2 -Molekül durch zwei Phosphanliganden komplexiert wird (Schema 47). Grundsätzlich ist bei Komplexen dieser Art eine *cis*- oder *trans*-Anordnung der Phosphanliganden möglich. Dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um den *trans*-Komplex handelt geht jedoch eindeutig aus den ^{31}P -NMR-Daten und der Röntgenstrukturanalyse hervor.



Schema 47: Synthese des Pt-Komplexes $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{Ph})_2(\text{NPCy}_3)\}]$ (**98**).

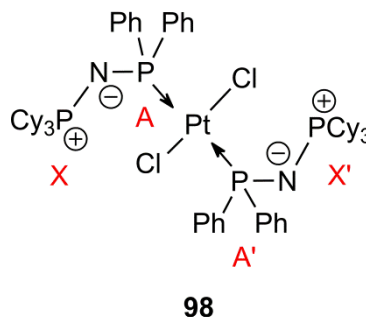
Die vier Phosphorkerne in **98** sind paarweise isochron, aber anisogam und bilden somit für das Isotopomere ohne ^{195}Pt ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem höherer Ordnung. Eigentlich erwartet man für dieses Spinsystem im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale, die jeweils in ein gleich aussehendes, charakteristisches 10-Linien-Signalmuster aufspalten. Da die $^6J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ($J_{\text{XX}'}$) zwischen den Phosphoratomen der PCy_3 -Gruppen jedoch vernachlässigbar klein ist, sowie aufgrund einer deutlich größeren $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung über das Platinatom ($J_{\text{AA}'}$) verglichen mit der über das Stickstoffatom (J_{AX}), ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für die Phosphoratome jeweils nur eine Signalaufspaltung in Pseudotriplets zu beobachten. Eines dieser Pseudotriplets erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 36.4 ppm, das zweite etwas hochfeldverschoben bei 31.9 ppm. Aufgrund der Tatsache, dass nicht alle Linien im Spektrum erkennbar sind, ist es nicht möglich die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante exakt zu bestimmen. Es kann lediglich der Betrag für $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$, der Abstand der beiden äußeren Linien eines Pseudotriplets, angegeben werden. Da die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ($J_{\text{AX}'}$) jedoch wahrscheinlich sehr klein ist, gilt näherungsweise $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}} = ^2J_{\text{PtP2}}$. Aus diesen Näherungsangaben ergibt sich eine ungefähre $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 14.1 Hz. Das Signal bei tiefem Feld ist zudem von einem Paar ^{195}Pt -Satelliten begleitet, welches von dem Isotopomeren mit einem ^{195}Pt -Kern hervorgerufen wird. Die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2520 Hz. Dieser Wert ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass bei dem vorliegenden Komplex die Phosphanliganden in *trans*-Position angeordnet sind. Generell sind die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten in *trans*- PtCl_2 -Phosphan-

Komplexen kleiner als in den entsprechenden *cis*-Komplexen.^[155,156] Ein Vergleich mit ähnlichen Pt(II)-Komplexen bestätigt diese Aussage und zeigt, dass die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten in den *cis*-Komplexen meist deutlich größer sind und vor allem stets größer sind als die in den entsprechenden *trans*-Komplexen. In *cis*-[PtCl₂(PpTol₃)₂] beispielsweise beträgt die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante 3690 Hz, in *trans*-[PtCl₂(PpTol₃)₂] dagegen nur 2609 Hz.^[157] Auch bei [PtCl₂(PPh₃)₂] kann dieser Trend beobachtet werden. Im *cis*-Komplex liegt die J_{PtP} -Kopplungskonstante bei 3676 Hz, im *trans*-Komplex dagegen bei 2627 Hz.^[157,158]

Tabelle 83: ^{31}P -NMR-Daten von **98** (aufgenommen in Toluol); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	98
$\delta^{31}\text{P}$ -PPh ₂	36.4
-PCy ₃	31.9
$^1J_{\text{PtP}}$	2520
$^2J_{\text{PP}}$	$\approx 14.1^{\text{a})}$

$$^{\text{a})} N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$



Einkristalle des Pt(II)-Komplexes **98**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in Form blassgelber Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle enthält neben zwei Formeleinheiten noch acht weitere Solvensmoleküle Dichlormethan. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Moleküls, welches durch eine Spiegelung am Inversionszentrum vervollständigt wird. Die molekulare Einheit ist in Abbildung 104 gezeigt, die Solvensmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 84 zusammengefasst. Die beiden Phosphoratome in **98** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Verzerrung bei P1 deutlich stärker ausgeprägt ist. Die Bindungswinkel um letzteres Phosphoratom liegen zwischen $95.8(2)^\circ$ und $119.1(1)^\circ$, um P2 dagegen zwischen $107.0(2)^\circ$ und $113.3(2)^\circ$. Wie in Abbildung 104 und den Bindungswinkeln (Tabelle 84) zu erkennen, ist das Platinatom annähernd perfekt quadratisch planar von den Chloratomen und den Iminophosphoranylphosphanliganden umgeben. Die Winkel P1–Pt1–Cl1i und P1–Pt1–Cl1i unterscheiden sich lediglich um 0.2° (P1–Pt1–Cl1: $90.1(1)^\circ$; P1–Pt1–Cl1i: $89.9(1)^\circ$). Der P–N–P-Bindungswinkel beträgt $141.8(2)^\circ$ und ist somit deutlich größer als der entsprechende Winkel im freien Phosphan **72b** ($124.2(1)^\circ$). Auch bei den C1–P1–C7-Bindungswinkeln können Unterschiede nach der Komplexbildung beobachtet werden. Der in **72b** schon kleine Winkel von $98.2(1)^\circ$ verringert sich durch die Koordination des Phosphanliganden noch weiter und beträgt in **98** nur noch $95.8(2)^\circ$. Die P–N-Bindungen liegen mit $1.615(3) \text{ \AA}$ (P1–N1) und $1.576(3) \text{ \AA}$ (P2–N1) im erwarteten Bereich eines Iminophosphoranyl-Phosphans und unterscheiden sich kaum zu denen im freien Phosphan **72b** ($1.675(2) \text{ \AA}$ und $1.579(2) \text{ \AA}$).

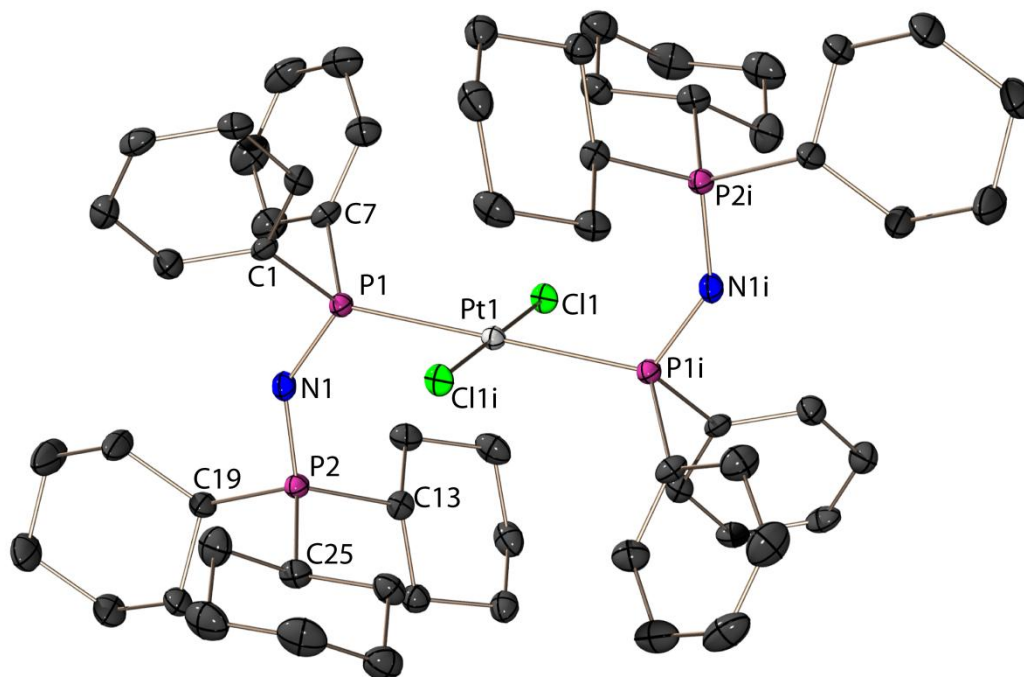


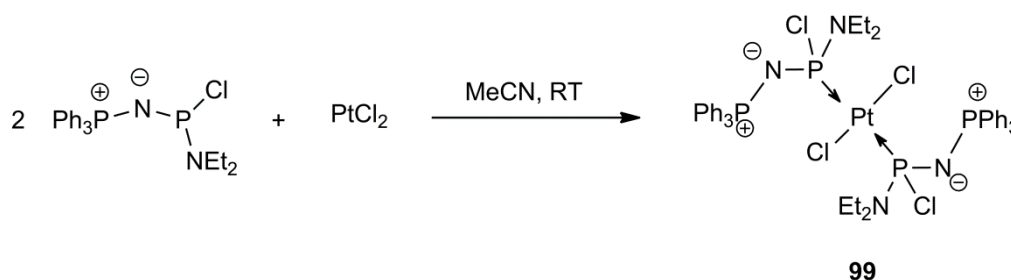
Abbildung 104: Molekülstruktur von **98** im Kristall; Molekulare Einheit; Wasserstoffatome und Solvensmoleküle CH_2Cl_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation: $i = -x, -y, -z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Atomabstand zwischen dem Phosphor- und dem zentralen Platinatom beträgt $2.335(1) \text{ \AA}$ und ist damit geringfügig länger als der entsprechende Abstand in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (P–Pt: $2.316(1) \text{ \AA}$).^[158] Der Austausch einer Triphenylphosphangruppe durch eine Iminophosphoranylgruppe führt demnach zu einer leichten Verlängerung des P–Pt-Abstands. Auch bei dem Pt–Cl-Abstand können kleine Unterschiede beobachtet werden. In **98** beträgt dieser $2.317(1) \text{ \AA}$, in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ $2.300(1) \text{ \AA}$.

Tabelle 84: Ausgewählte Strukturparameter von **98**.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
P1–N1	1.615(3)	P1–N1–P2	141.8(2)	P2–N1–P1–C1	–140.9(4)
P2–N1	1.576(3)	P1–Pt1–Cl1	90.1(1)	P2–N1–P1–C7	118.7(4)
P1–Pt1	2.335(1)	P1–Pt1–Cl1i	89.9(1)	P2–N1–P1–Pt1	–13.2(5)
Pt1–Cl1	2.317(1)	N1–P1–Pt1	119.1(1)	N1–P1–Pt1–Cl1	94.4(2)
P1–C1	1.834(4)	N1–P1–C1	105.2(2)	N1–P1–Pt1–Cl1i	–85.7(2)
P1–C7	1.840(4)	N1–P1–C7	104.9(2)		
P2–C13	1.832(4)	C1–P1–C7	95.8(2)		
P2–C19	1.842(4)	C1–P1–Pt1	112.8(1)		
P2–C25	1.835(4)	C7–P1–Pt1	116.0(1)		
C1–C2	1.394(5)	N1–P2–C13	112.6(2)		
C13–C14	1.536(6)	N1–P2–C19	108.1(2)		
		N1–P2–C25	113.3(2)		
		C13–P2–C19	107.6(2)		
		C13–P2–C25	107.9(2)		
		C19–P2–C25	107.0(2)		

Analog der Reaktion von $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ mit Platindichlorid liefert auch die Umsetzung des Iminophosphoranylaminochlorphosphans $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ mit PtCl_2 den erwarteten Platin(II)-Komplex $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)(\text{NPPh}_3)\}]$ (**99**).



Schema 48: Synthese des Pt-Komplexes $[\text{PtCl}_2\{\text{P}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)(\text{NPPh}_3)\}]$ (**99**).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **99** ist in Abbildung 105 dargestellt. Die vier Phosphorkerne sind, wie in **98**, paarweise isochron, aber anisogam und bilden somit ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem höherer Ordnung. Auch bei diesem Komplex beobachtet man jedoch aufgrund der vernachlässigbar kleinen $^6J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ($J_{\text{XX}'}$) und einer im Vergleich zur $^2J_{\text{AX}}$ -großen $^2J_{\text{AA}'}$ -Kopplung nicht das typische 2×10 -Linien-Signalmuster, sondern nur eine Aufspaltung der Signale in vermeintliche Triplets. Im Unterschied zu **98** sind im Spektrum jedoch insgesamt vier dieser Pseudotriplets zu erkennen, zwei bei einer chemischen Verschiebung von etwa 87 ppm und zwei bei höherem Feld im Bereich von 11 ppm. Das Auftreten von jeweils zwei dieser Pseudotriplets ist dadurch zu erklären, dass es sich bei den Phosphoratomen, die an das Platinatom koordinieren, aufgrund der vier unterschiedlichen Substituenten um Asymmetriezentren handelt. Es sind folglich unterschiedliche absolute Konfigurationen möglich. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man deshalb sowohl für den A-Teil, als auch für den X-Teil jeweils ein Pseudotriplett für die (R,R,S,S)- und (S,R,R,S)-Konfiguration. Um welche Konfiguration es sich bei den jeweiligen Signalen handelt, lässt sich allerdings nicht bestimmen. Da nicht alle Linien im Spektrum erkennbar sind, lässt sich die $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante nicht exakt aus dem Spektrum ermitteln. Es kann, wie bei **98**, nur $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$, der Abstand der beiden äußeren Linien eines Pseudotriplets, bestimmt werden. Da jedoch auch hier davon ausgegangen werden kann, dass die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ($J_{\text{AX}'}$) vernachlässigbar klein ist, gilt näherungsweise $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}} = ^2J_{\text{PIP}_2}$. Die Signale bei tiefem Feld sind zudem jeweils von einem Paar ^{195}Pt -Satelliten begleitet, welche von dem Isotopomeren mit einem ^{195}Pt -Kern hervorgerufen werden. Die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante, welche sich aus den Satellitensignalen bestimmen lässt, beträgt 3710 Hz. Diese ist deutlich größer als die entsprechende Kopplungskonstante in **98**, was durch die Reste am Phosphoratom hervorgerufen wird. Generell wird die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante größer, je elektronegativer die Substituenten am Phosphoratom sind.^[155,159,160] Dass es sich bei **99** um den *trans*-Komplex handelt, zeigt ein Vergleich mit den $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten in verwandten Komplexen, in denen ebenfalls eine Aminogruppe und ein Chloratom am Phosphoratom

sitzen. In *cis*-[PtCl₂{P(Cl)(NEt₂)(C₂B₁₀H₁₀)}] und *cis*-[PtCl₂{P(Cl)(NPh₂)(C₂B₁₀H₁₀)}] beispielsweise sind die ¹J_{PtP}-Kopplungskonstanten mit Werten von 4663 Hz und 4895 Hz nochmal deutlich größer.

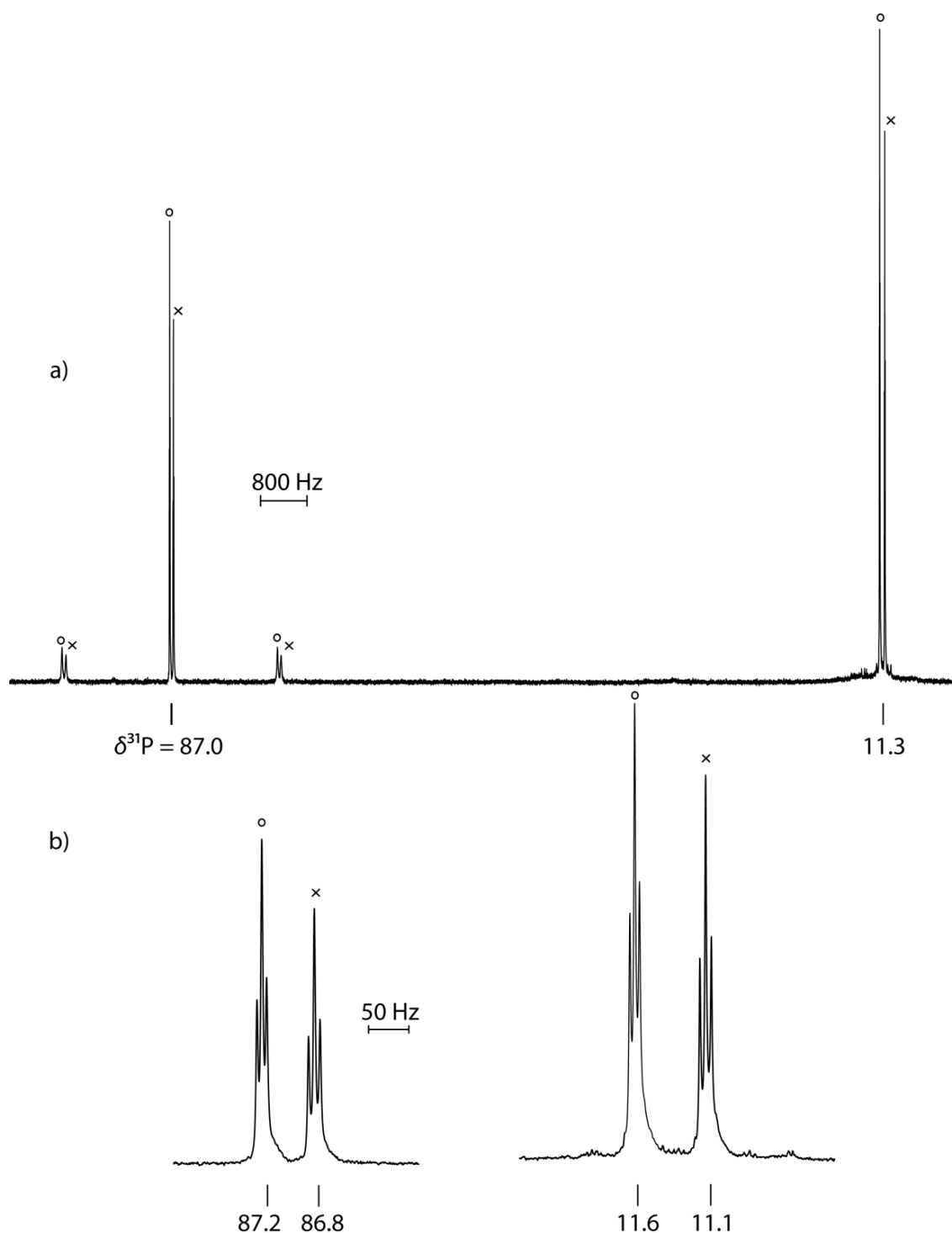
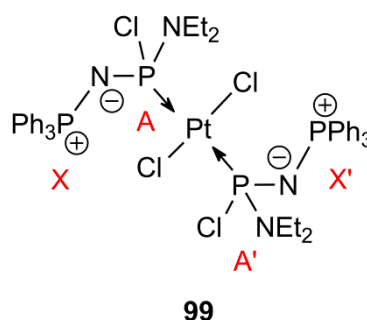


Abbildung 105: ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **99** (aufgenommen in CD₂Cl₂); a) gesamtes Spektrum; b) Vergrößerung der Hauptsignale; Die Symbole o und x kennzeichnen die Zusammengehörigkeit der Signale.

Tabelle 85: ^{31}P -NMR-Daten von **99** (aufgenommen in CD_2Cl_2); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

98			
Konfiguration	o	x	
$\delta^{31}\text{P}$ -P(Cl)(NEt) ₂	87.2	86.8	
-PPh ₃	11.6	11.1	
$^1J_{\text{PtP}}$	3710	3710	
$^2J_{\text{PP}}$	$\approx 11.9^{\text{a)}$	$\approx 14.3^{\text{a)}$	

$$^{\text{a)}} N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$$



Für eine Strukturbestimmung geeignete Einkristalle des Platinkomplexes **99** konnten aus einer Dichlormethanolösung erhalten werden. Die Molekülstruktur belegt eindeutig die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. In der Zelle ist zudem ein Lösemittelmolekül Dichlormethan enthalten. Die asymmetrische Einheit umfasst ein halbes Molekül, die zweite Hälfte wird durch eine Spiegelung am Inversionszentrum, welches im zentralen Platinatom sitzt, erzeugt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 86 aufgeführt.

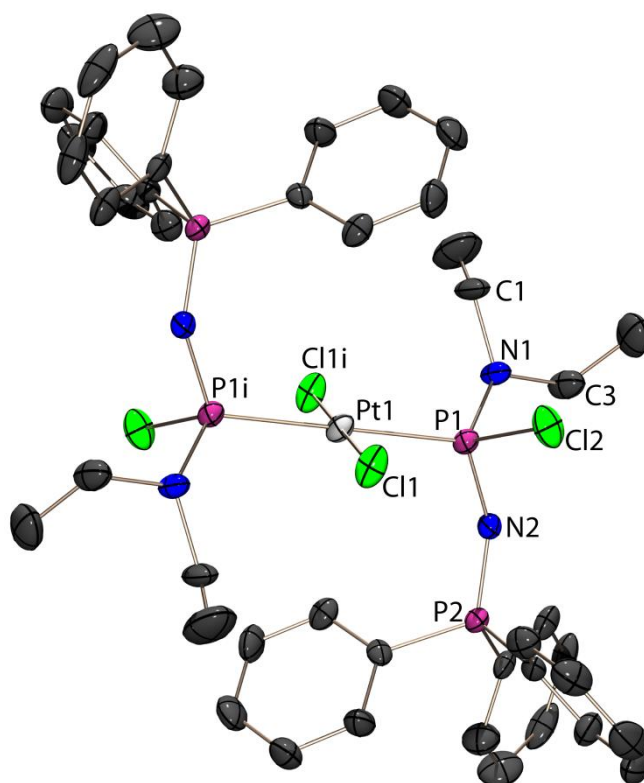


Abbildung 106: Molekülstruktur von **99** im Kristall; Molekulare Einheit; Wasserstoffatome und Solvensmolekül CH_2Cl_2 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation: $i = 1-x, 1-y, -z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

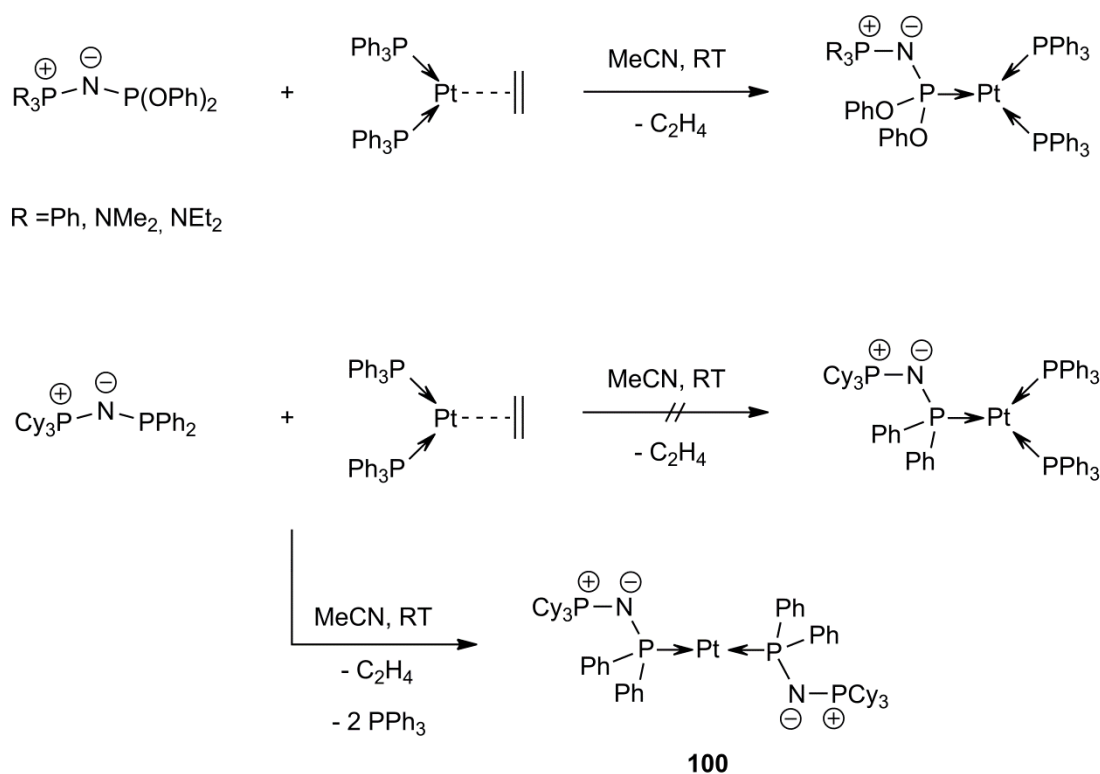
In Abbildung 106 ist die symmetriegenerierte molekulare Einheit dargestellt, das Dichlormethanmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nicht gezeigt. Wie in der Abbildung zu erkennen und aus den Bindungswinkeln zu entnehmen, ist das zentrale Platinatom leicht verzerrt quadratisch planar von den Chloratomen und den Iminophosphoranylphosphanliganden umgeben. Die Winkel P1–Pt1–Cl1 und P1–Pt1–Cl1i betragen $92.0(1)^\circ$ und $88.0(1)^\circ$ und liegen somit nahe am idealen Winkel von 90° . Die Phosphoratome sind erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $103.6(2)^\circ$ und $117.6(2)^\circ$, der Winkelbereich um P2 erstreckt sich von $105.0(2)^\circ$ bis $116.0(2)^\circ$. Die P–N-Bindungslängen der Iminophosphoranylgruppe liegen mit $1.597(4) \text{ \AA}$ (P1–N2) und $1.567(4) \text{ \AA}$ (P2–N2) in einem für diese Struktureinheit erwarteten Bereich, sind jedoch beide etwas kürzer als die im Pt-Komplex **98** ($1.615(3) \text{ \AA}$ und $1.576(3) \text{ \AA}$). Die P–N-Bindung zwischen P1 und dem Stickstoffatom der Diethylaminogruppe ist erwartungsgemäß etwas länger ($1.642(4) \text{ \AA}$). Der P1–Cl2-Abstand beträgt $2.128(2) \text{ \AA}$ und ist damit deutlich kürzer als der in den freien Iminophosphoranylaminochlorphosphanen $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ ($2.316(1) \text{ \AA}$)^[35] und $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ ($2.333(1) \text{ \AA}$) (Kapitel 3.2.4.1). Die Komplexierung an das Platinatom führt demnach zu einer erheblichen Verkürzung des P–Cl-Abstands. Im Vergleich mit *cis*-[PtCl₂{P(Cl)(NEt₂)(C₂B₁₀H₁₀)}] ($2.010(1) \text{ \AA}$ und $2.013(1) \text{ \AA}$) ist die P–Cl-Bindung in **99** jedoch etwas länger. In dem Vergleichskomplex liegt allerdings auch eine *cis*-Anordnung der Liganden vor.^[160] Der Abstand zwischen dem Phosphor- und dem Platinatom beträgt $2.312(1) \text{ \AA}$, der zwischen Pt1 und Cl1 $2.307(1) \text{ \AA}$. Damit sind beide Abstände etwas kürzer als im Platinkomplex **98** (P1–Pt1: $2.335(1) \text{ \AA}$; Pt1–Cl1: $2.317(1) \text{ \AA}$).

Tabelle 86: Ausgewählte Strukturparameter von **99**.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
P1–N2	1.597(4)	P1–N2–P2	139.8(3)	P2–N2–P1–N1	$-171.3(4)$
P2–N2	1.567(4)	P1–Pt1–Cl1	92.0(1)	P2–N2–P1–Cl2	82.9(4)
P1–Pt1	2.312(1)	P1–Pt1–Cl1i	88.0(1)	P2–N2–P1–Pt1	$-39.7(5)$
Pt1–Cl1	2.307(1)	N2–P1–Pt1	117.6(2)	N2–P1–Pt1–Cl1	94.4(2)
P1–N1	1.642(4)	N2–P1–N1	104.6(2)	N2–P1–Pt1–Cl1i	$-85.6(2)$
P1–Cl2	2.128(2)	N2–P1–Cl2	103.6(2)		
P2–C5	1.811(4)	N1–P1–Cl2	101.4(2)		
P2–C11	1.800(4)	N1–P1–Pt1	116.9(1)		
P2–C17	1.803(5)	Cl2–P1–Pt1	110.8(1)		
C1–C2	1.510(7)	N2–P2–C5	113.9(2)		
C5–C6	1.394(6)	N2–P2–C11	107.2(2)		
		N2–P2–C17	116.0(2)		
		C5–P2–C11	107.5(2)		
		C5–P2–C17	106.6(2)		
		C11–P2–C17	105.0(2)		

7.5 Platin(0)-Komplexe

In vorangegangenen Arbeiten wurden Umsetzungen der Iminophosphoranyldiphenoxyphosphane $R_3PNP(OPh)_2$ ($R = Ph, NMe_2, NEt_2$) mit Ethylen-bis(triphenylphosphan)platin(0) durchgeführt.^[35] Dabei konnten nach Abspaltung von Ethylen die Platin(0)-Komplexe $[\{ Ph_3P \}_2 Pt \{ P(OPh)_2(NPR_3) \}]$, in welchen das Platinatom von drei Phosphanliganden komplexiert wird, erfolgreich hergestellt und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie eindeutig identifiziert und charakterisiert werden (Schema 49). Die Komplexe zeigen im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum für das Isotopomer ohne ^{195}Pt die Signale eines A_2BM -Spinsystems. Die erwarteten acht Linien für das A_2B -Spinsystem, je vier für den A-Teil ($\underline{P}Ph_3$) und vier für den B-Teil ($\underline{P}(OPh)_2$), werden durch die Kopplung zum M-Teil ($\underline{N}PR_3$) nochmals dublettiert. Zudem werden die Signale von ^{195}Pt -Satelliten begleitet.^[35]



Schema 49: Umsetzungen von $R_3PNPR'_2$ ($R' = Ph, OPh$) mit Ethylen-bis(triphenylphosphan)platin(0).

Bei der Umsetzung des Iminophosphoranyldiphenylphosphans Cy_3PNPPh_2 mit Ethylen-bis(triphenylphosphan)platin(0) kann die Entstehung eines entsprechenden dreifach-kordinierten Platin(0)-Komplexes jedoch nicht beobachtet werden. Stattdessen entsteht bei dieser Reaktion der zweifach-koordinierte Platin(0)-Komplex $[Pt\{P(Ph)_2(NPCy_3)\}_2]$ (**100**) (Schema 49). Die beiden Triphenylphosphanmoleküle werden dabei durch einen Iminophosphoranylliganden ersetzt. Die Entstehung von **100** ist bemerkenswert. In der Literatur sind nicht viele Komplexe beschrieben, in denen ein Platinatom in der Oxidationsstufe null von lediglich zwei Phosphanliganden komplexiert wird. Zudem

konnten bisher nur sehr wenige solcher Komplexe strukturell charakterisiert werden. Lediglich von den fünf in Abbildung 109 gezeigten Vertretern konnte die Molekül- und Kristallstruktur ermittelt werden.^[161,162,163,164,165]

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 107) beobachtet man für **100**, wie bei den PtCl_2 -Komplexen im vorangegangenen Kapitel, lediglich zwei Pseudotriplets, wobei eines von ^{195}Pt -Satelliten begleitet wird. Auch in diesem Komplex sind die vier Phosphoratome paarweise isochron und anisogam und bilden ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsystem höherer Ordnung. Aufgrund einer vernachlässigbar kleinen $^6J_{\text{PP}}$ -Kopplung zwischen den Phosphoratomen der PCy_3 -Gruppen ($J_{\text{XX}'}$) und einer deutlich größeren $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung über das Platinatom ($J_{\text{AA}'}$) verglichen mit der über das Stickstoffatom (J_{AX}) reduziert sich auch hier die Signalaufspaltung und man beobachtet nur zwei vermeintliche Triplets. Aus diesen Pseudotriplets lässt sich lediglich $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}|$, der Abstand der beiden äußeren Linien eines Pseudotriplets, bestimmen. Da jedoch die $^4J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ($J_{\text{AX}'}$) wahrscheinlich sehr klein ist, gilt näherungsweise $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}} = ^2J_{\text{PP}}$. Aus diesen Näherungsangaben ergibt sich eine ungefähre $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 25.1 Hz. Das Signal bei tiefem Feld bei einer chemischen Verschiebung von 49.1 ppm wird von ^{195}Pt -Satelliten begleitet. Diese werden durch das Isotopomere mit einem ^{195}Pt -Kern hervorgerufen. Die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante, welche sich aus den Satellitensignalen bestimmen lässt, beträgt 2800 Hz und ist damit deutlich geringer als die in den dreifach-koordinierten $\text{Pt}(0)$ -Komplexen $[\{\text{Ph}_3\text{P}\}_2\text{Pt}\{\text{P}(\text{OPh})_2(\text{NPR}_3)\}]$. In letzterem beträgt die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante zwischen dem Phosphoratom des Iminophosphoranylphosphanliganden und dem Platinatom zwischen 7284 Hz und 7400 Hz.^[35]

Tabelle 87: ^{31}P -NMR-Daten von **100** (aufgenommen in C_6D_6); chemische Verschiebungen δ angegeben in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz.

	100
$\delta^{31}\text{P}$ -PPh ₂	49.1
-PCy ₃	33.9
$^1J_{\text{PtP}}$	2800
$^2J_{\text{PP}}$	$\approx 25.1^{\text{a})}$

^{a)} $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}| \approx J_{\text{AX}}$

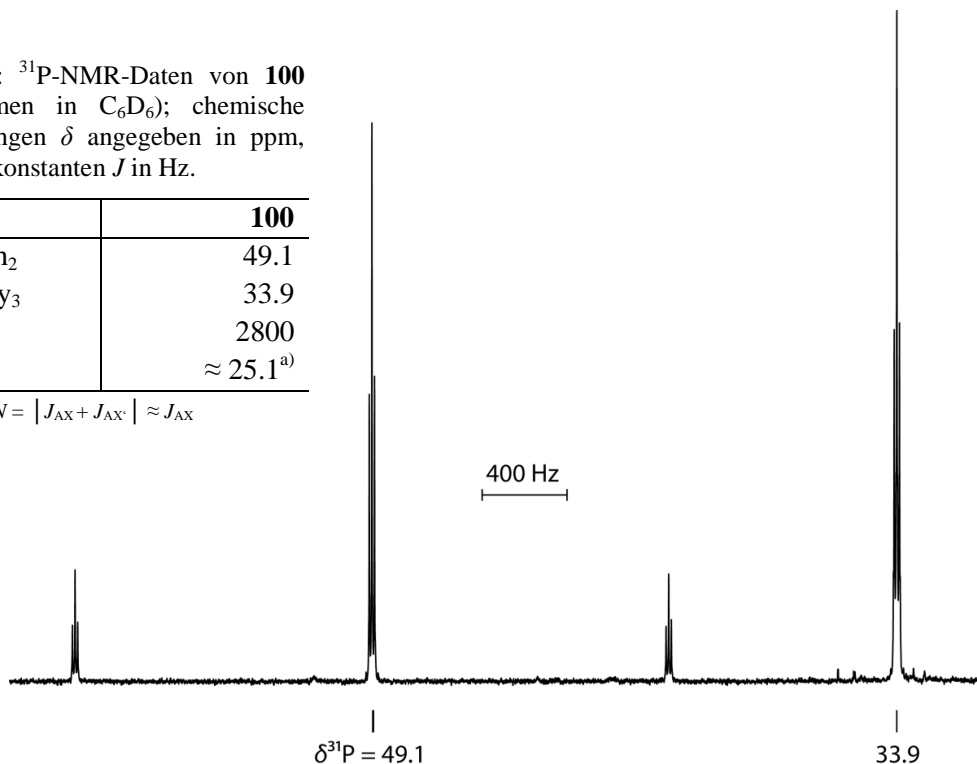


Abbildung 107: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **100** (aufgenommen in C_6D_6).

Neben der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Analyse konnte der Platin-Komplex **100** auch strukturell charakterisiert werden. Wie oben erwähnt, ist dieser Komplex erst der sechste dieser Art, von dem die Molekül- und Kristallstruktur ermittelt werden konnte. Die Kristallisation erfolgt im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit, sowie ein Lösemittelmolekül Benzol und ein Wassermolekül. Letztere sind in der Abbildung der molekularen Einheit (Abbildung 108) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

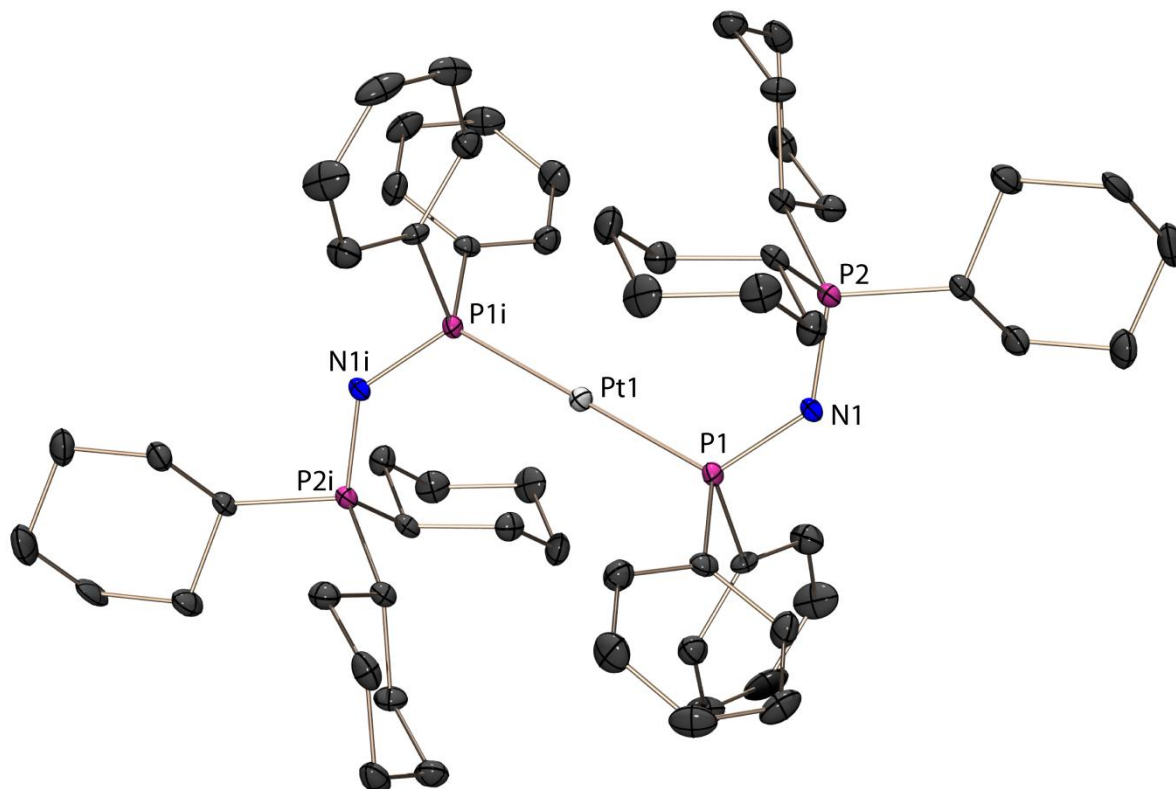


Abbildung 108: Molekülstruktur von **100** im Kristall; Molekulare Einheit; Wasserstoffatome, Wasser- und Solvensmolekül Benzol aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Symmetrieoperation: $i = -x, -y, 1-z$; thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die asymmetrische Einheit besteht aus einer halben Formeleinheit. Das komplette Molekül wird durch eine Spiegelung am Inversionszentrum, welches am zentralen Platinatom lokalisiert ist, erzeugt. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 88 zusammengefasst. Für einen Strukturvergleich bieten sich die fünf literaturbekannten Pt(0)-Komplexe, in denen das Platinatom durch zwei Phosphanliganden komplexiert wird, sowie der Pt(II)-Komplex **98**, in welchem wie in **100** der Iminophosphoranylphosphanligand $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ (**72b**) an das Platinatom koordiniert, an. Bindungsparameter dieser Komplexe, die für den Strukturvergleich herangezogen werden sollen, sind in Tabelle 89 zusammengefasst. Das zentrale Platinatom ist linear von den beiden Iminophosphoranyldiphenylphosphanliganden umgeben. Da das Inversionszentrum genau am Platinatom lokalisiert ist, ergibt sich ein P–Pt–P-Winkel von $180.0(0)^\circ$. Damit unterscheidet sich die Koordination stark von der in **A** und **E**. In letzteren liegt jeweils eine leicht gewinkelte Anordnung vor. Die Winkel betragen hier $160.5(2)^\circ$ bzw. $162.6(1)^\circ$.

In den drei anderen Vergleichskomplexen **B**, **C** und **D** kann dagegen ebenfalls eine lineare Koordination des Platinatoms beobachtet werden. Die Phosphoratome in **100** sind beide erwartungsgemäß verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Bindungswinkel um P1 liegen zwischen $99.4(2)^\circ$ und $122.0(1)^\circ$, der Winkelbereich um P2 erstreckt sich von $103.5(2)^\circ$ bis $115.6(2)^\circ$. Der P–N–P-Winkel beträgt $131.6(2)^\circ$ und ist somit etwa 7° größer als der im freien Phosphan **72b** ($124.2(1)^\circ$), jedoch 10° kleiner als im Platin(II)-Komplex **98** ($141.8(2)^\circ$). Der Abstand zwischen dem Phosphor- und dem Platinatom beträgt $2.260(1) \text{ \AA}$ und ist somit, wenngleich geringfügig länger, im Bereich der Vergleichskomplexe **A** - **E**, in denen die P–Pt-Abstände zwischen $2.226(1) \text{ \AA}$ und $2.252(1) \text{ \AA}$ variieren. Im Vergleich mit dem Pt(II)-Komplex **98** zeigt sich, dass der P–Pt-Abstand in **98** mit $2.335(1) \text{ \AA}$ um 7.5 pm länger ist als im Pt(0)-Komplex **100**.

Tabelle 88: Ausgewählte Strukturparameter von **100**.

Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]		Torsionswinkel [$^\circ$]	
P1–N1	1.638(3)	P1–N1–P2	131.6(2)	P2–N1–P1–C1	$-105.2(3)$
P2–N1	1.585(3)	P1–Pt1–P1i	180.0(0)	P2–N1–P1–C7	150.9(2)
P1–Pt1	2.260(1)	N1–P1–Pt1	122.0(1)	P2–N1–P1–Pt1	33.0(3)
P1–C1	1.849(4)	N1–P1–C1	103.3(2)		
P1–C7	1.828(4)	N1–P1–C7	105.4(2)		
P2–C13	1.832(4)	C1–P1–C7	99.4(2)		
P2–C16	1.845(4)	C1–P1–Pt1	119.6(1)		
P2–C22	1.843(4)	C7–P1–Pt1	104.0(1)		
C1–C2	1.398(5)	N1–P2–C13	103.5(2)		
C13–C14	1.536(5)	N1–P2–C16	113.9(2)		
		N1–P2–C22	115.6(2)		
		C13–P2–C16	112.5(2)		
		C13–P2–C22	106.7(2)		
		C16–P2–C22	104.6(2)		

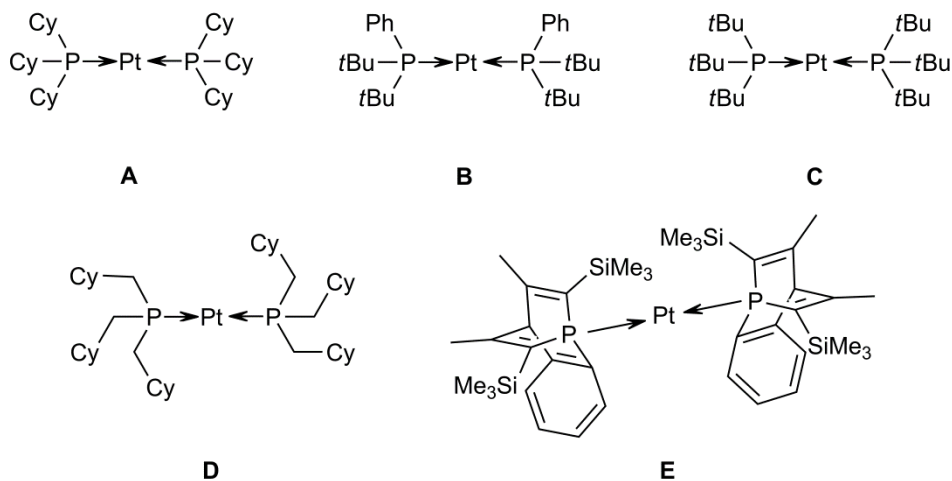


Abbildung 109: Literaturbekannte $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2]$ -Komplexe, die strukturell charakterisiert werden konnten.

Tabelle 89: Vergleich der Pt–P-Abstände und der P–Pt–P-Winkel in **100** mit denen in den literaturkannten Pt(0)-Komplexen **A** – **E** (Abbildung 109) sowie mit dem Pt(II)-Komplex **98**.

	100	A ^[161]	B ^[162]	C ^[163]	D ^[164]	E ^[165]	98
	Atomabstände [Å]						
P–Pt	2.260(1)	2.231(4)	2.252(1)	2.249(3)	2.226(1)	2.243(1)	2.335(1)
	Winkel [°]						
P–Pt–P	180.0(0)	160.5(2)	177.0(1)	180.0(0)	180.0(0)	162.6(1)	180.0(0)

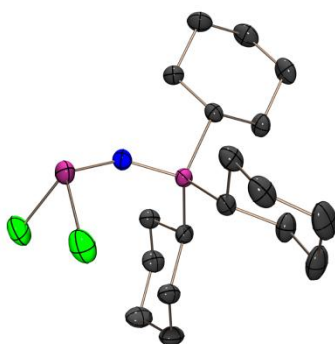
8 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt im Schwerpunkt die Synthese und Charakterisierung neuer Iminophosphoranyl-substituierter Phosphane, befasst sich des Weiteren mit dem Reaktionsverhalten der erhaltenen Verbindungen und beschreibt den Einfluss der elektronenschiebenden Iminophosphoranylgruppe auf die Eigenschaften und die Reaktivität. Anhand zahlreicher Beispiele kann dabei der elektronenschiebende Charakter dieser Gruppe gezeigt und bestätigt werden.

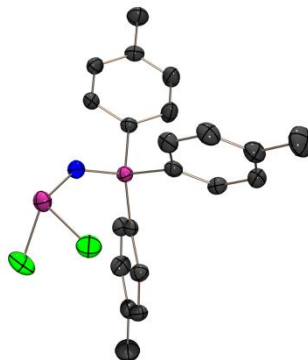
Als Ausgangsmaterialien für die Synthese dienen meist die *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane $R_3PNSiMe_3$, welche aus den entsprechenden Phosphanen durch die Umsetzung mit Trimethylsilylazid hergestellt werden können. Mithilfe dieser Phosphorane kann die Iminophosphoranylgruppe leicht in Phosphane eingebracht werden.

8.1 Iminophosphoranyldihalogenphosphane

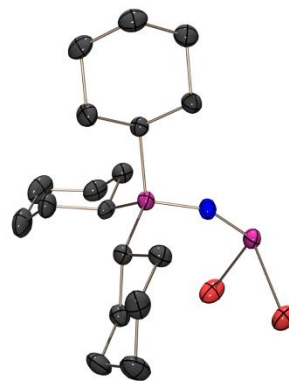
Durch die Umsetzung der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane mit den Phosphortrihalogeniden PCl_3 und PBr_3 können die Iminophosphoranyldihalogenphosphane R_3PNPCl_2 und R_3PNPBr_2 erhalten werden. Hierbei kann das Dichlorphosphan Cy_3PNPCl_2 (**3b**) erstmals als Reinsubstanz isoliert und mit $pTol_3PNPCl_2$ (**3c**) ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse hergestellt werden. Von beiden Dichlorphosphanen kann zudem die Molekülstruktur durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen bestimmt werden. Des Weiteren können durch oben genannte Reaktion erstmals Iminophosphoranyldibromphosphane synthetisiert und mit Cy_3PNPBr_2 (**4b**) auch der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse strukturell charakterisiert werden. Besonders auffällig in den Molekülstrukturen der Iminophosphoranyldichlorphosphane und auch in der des Dibromphosphans sind die sehr langen Phosphor-Halogen-Bindungen, welche durch die stark elektronenschiebende Iminophosphoranylgruppe verursacht werden und im Speziellen auf die Fähigkeit dieser Gruppe zur negativen Hyperkonjugation zurückzuführen sind.



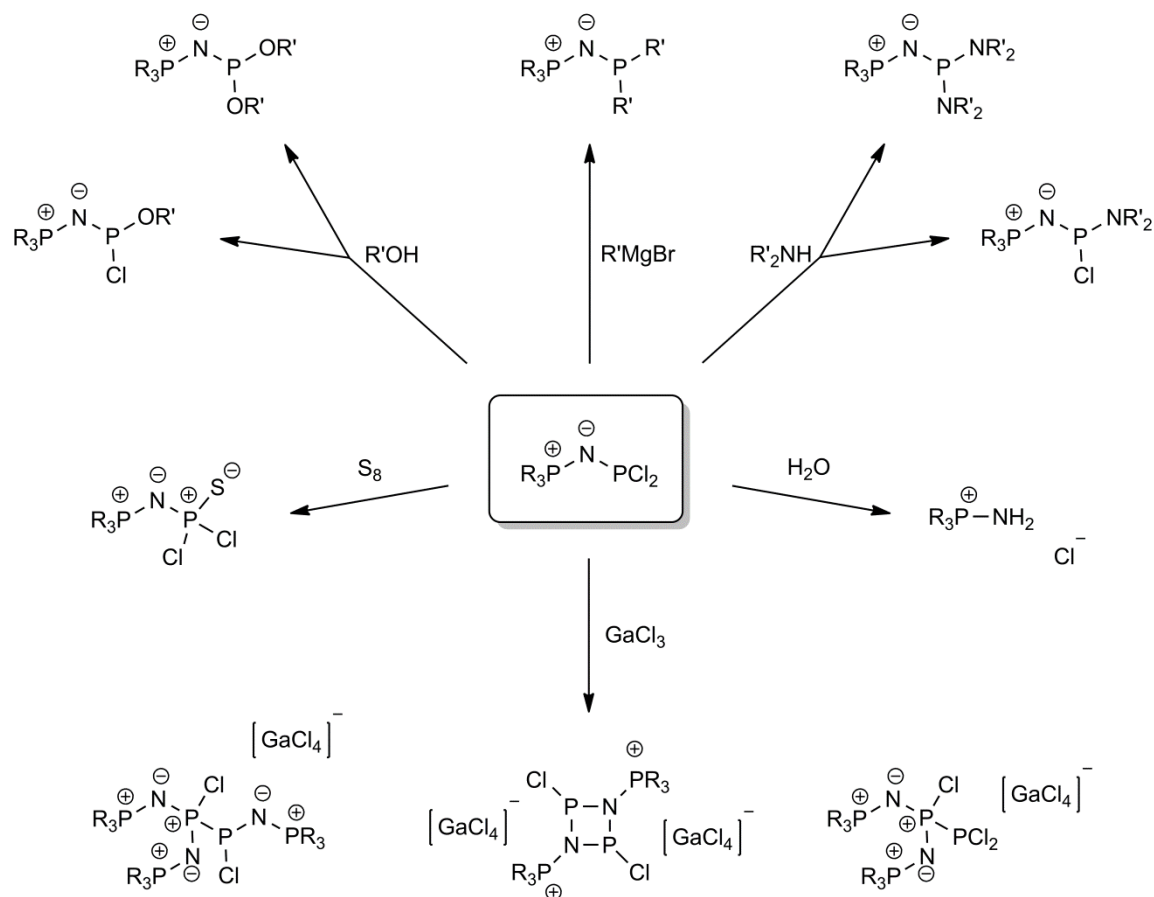
3b



3c

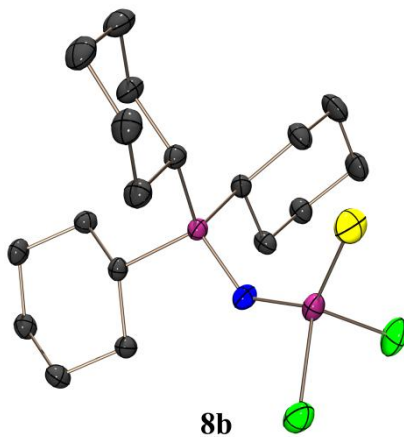


4b

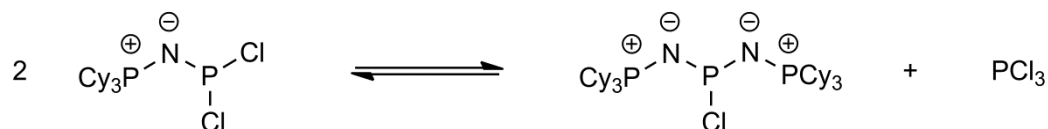


Schema 50: Reaktionen der Iminophosphoranyldichlorphosphate.

Der zweite Teil des zweiten Kapitels beinhaltet die Ergebnisse zu den Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Iminophosphoranyldihalogenphosphate. So können sowohl die Dichlor- als auch die Dibromphosphate durch Zugabe von elementarem Schwefel zu den entsprechenden Sulfiden oxidiert werden. Die Reaktion verläuft dabei ohne Zugabe eines Katalysators, welcher bei analogen Umsetzungen von einfachen Alkyl- und Aryldichlorphosphanen häufig notwendig ist um eine Reaktion zu ermöglichen.



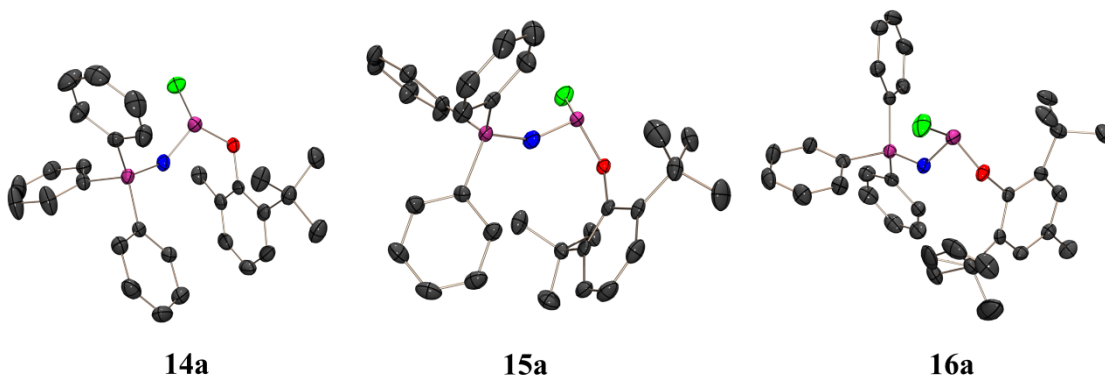
Bei den Umsetzungen des Iminophosphoranyldichlorphosphans $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ mit der Lewis-Säure GaCl_3 können, je nach verwendeter Stöchiometrie, verschiedene Reaktionsprodukte beobachtet werden (Schema 50). Die Zuordnung erfolgt dabei mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Die Entstehung einiger dieser Reaktionsprodukte deutet auf eine vorliegende Dismutierung der PCl_2 -Verbindung zum Monochlorphosphan und PCl_3 hin.



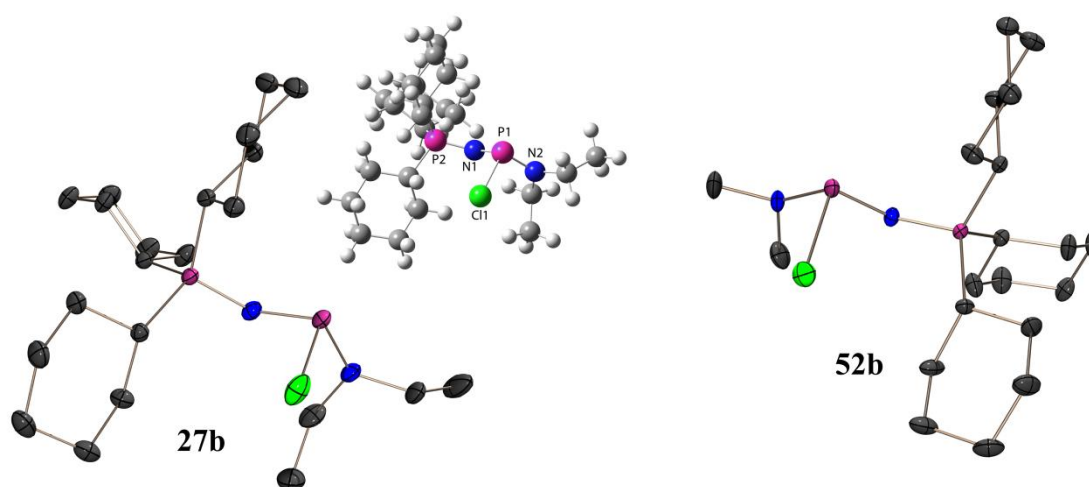
Schließlich enthält dieses Kapitel das Reaktionsverhalten der Iminophosphoranyldichlorphosphane gegenüber protischen Nukleophilen wie Alkoholen oder sekundären Aminen sowie gegenüber Kohlenstoffnukleophilen. Hierbei zeigt sich, dass bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen die Chloratome substituiert werden können, wobei unterschiedlichste Iminophosphoranyl-substituierte Phosphane entstehen (Schema 50). Ob beide Chloratome ersetzt oder nur das Monosubstitutionsprodukt gebildet wird, hängt dabei von der verwendeten Stöchiometrie, aber auch vom sterischen Anspruch des Nukleophils ab.

8.2 Iminophosphoranylmonochlorphosphane

Iminophosphoranyl-substituierte Chlorphosphane, bei denen als dritter Substituent eine Aryloxygruppe an das dreiwertige Phosphoratom gebunden ist, können durch die Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Alkoholen unter Substitution eines Chloratoms hergestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit können drei Vertreter dieser Verbindungsklasse (**14a**, **15a** und **16a**) erstmals als Reinsubstanzen isoliert und sowohl komplett NMR-spektroskopisch, als auch strukturell charakterisiert werden. In den Molekülstrukturen können wiederum sehr lange Phosphor-Chlor-Bindungslängen beobachtet werden, was erneut auf die stark elektronenschiebende Eigenschaft der Iminophosphoranylgruppe zurückzuführen ist.

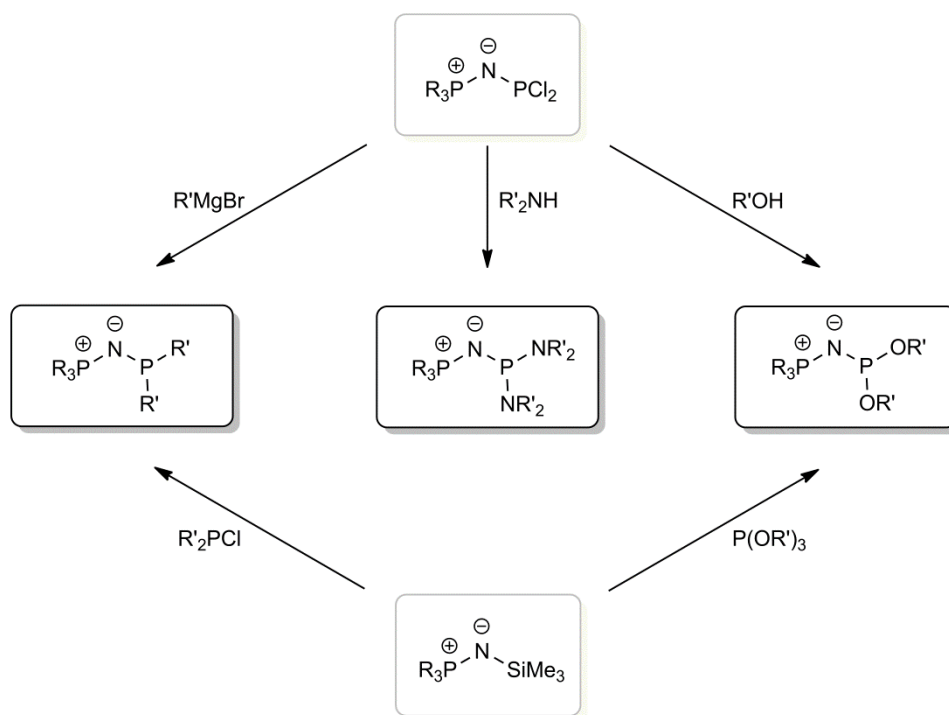


Noch längere P–Cl-Bindungen können jedoch in den Iminophosphoranylaminochlorphosphanen $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)$ (**27b**) und $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{NMe}_2)$ (**52b**) beobachtet werden. In **27b** beispielsweise hat diese eine Länge von 2.333(1) Å und gehört somit zu den längsten P–Cl-Bindungen, die je für acyclische Chlorphosphate beobachtet werden konnten. Diese sehr lange P–Cl-Bindungslänge resultiert aus der starken Destabilisierung der Bindung durch negative Hyperkonjugation, ausgehend von dem Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe aber auch vom N-Atom der Aminogruppe. Der Beitrag zur negativen Hyperkonjugation und somit zur Verlängerung der P–Cl-Bindungslänge ist jedoch bei der Iminophosphoranylgruppe deutlich größer als der der Aminogruppe, was durch eine NBO-Analyse von **27b** gezeigt werden konnte.



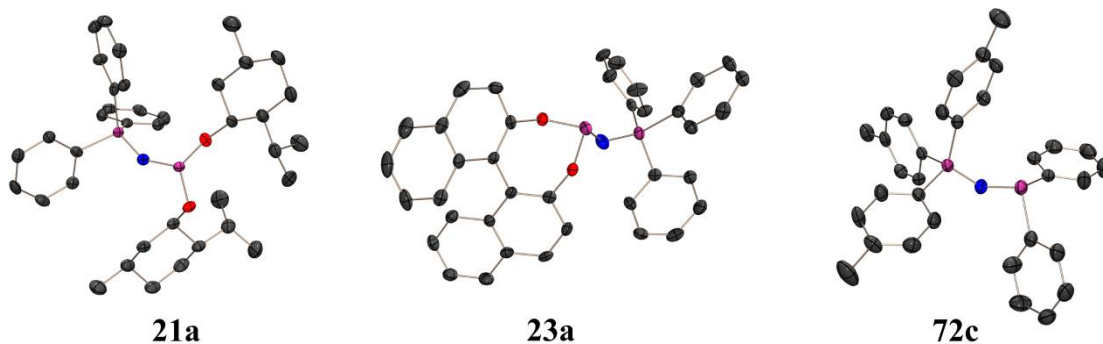
8.3 Iminophosphoranyl substituierte Phosphane

Sowohl durch die Umsetzung der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Alkoholen, sekundären Aminen oder Grignard-Reagenzien, als auch durch eine Reaktion der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane mit Phosphiten oder Chlorphosphanen können die Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane des Typs $R_3PNPR'_2$ erhalten werden.

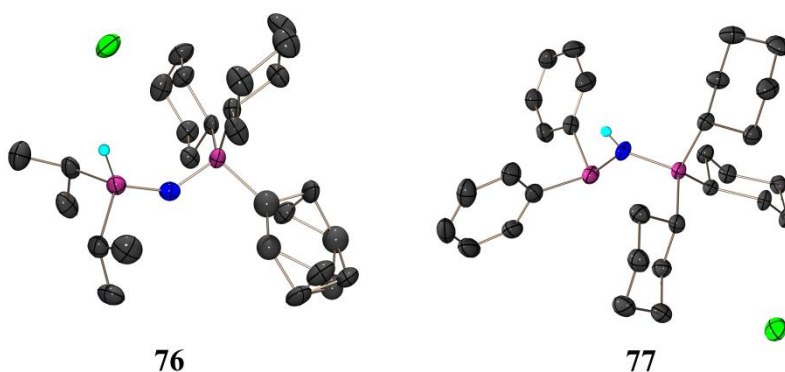


Schema 51: Synthese der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane des Typs $R_3PNPR'_2$.

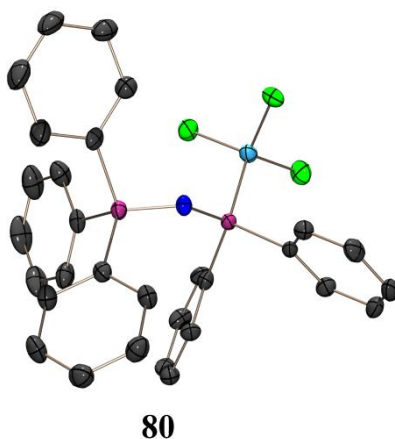
Dabei können zahlreiche neue Vertreter dieser Verbindungsklasse mit unterschiedlichen Gruppen am $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom, wie beispielsweise verschiedene Alkoxy- und Aryloxygruppen, Aminogruppen oder auch Aryl- und Alkylsubstituenten, synthetisiert und charakterisiert werden. Von sechs Phosphanen konnte zudem die Molekülstruktur im Kristall bestimmt werden, darunter auch die zwei Aryloxy- bzw. Alkoxy-substituierten Phosphane **21a** und **23a**, in welchen die Reste am Phosphoratom eine chirale Information enthalten.

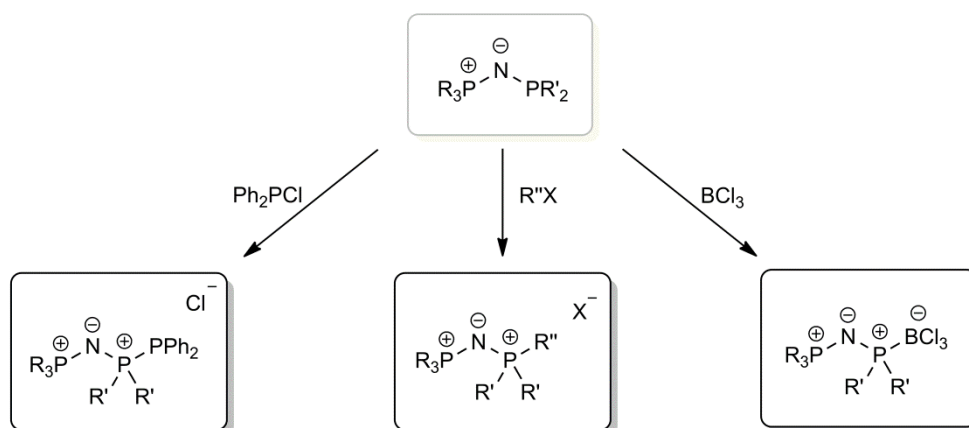


Ein wichtiger Teil dieser Arbeit stellen die Untersuchungen des Reaktionsverhaltens der Iminophosphoranylphosphate dar. Prinzipiell gibt es im Molekül zwei Positionen die mit einem Elektrophil eine Reaktion eingehen können: das Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe und das $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphoratom. Beide Positionen können mit einem Elektrophil eine Reaktion eingehen, was durch die Bildung der HCl-Addukte $[\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{H})(i\text{Pr})_2][\text{Cl}]$ (**76**) und $[\text{Cy}_3\text{PN}(\text{H})\text{PPh}_2][\text{Cl}]$ (**77**) gezeigt werden kann.



Bei Verwendung anderer Elektrophile kann jedoch ausschließlich eine Reaktion am Phosphoratom beobachtet werden (Schema 52). So führt die Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ mit Chlordiphenylphosphan zu $\text{Cy}_3\text{PNP}(\text{Ph})_2(\text{PPh}_2)$ (**78b**) und somit zur Ausbildung einer P–P-Bindung. Auch bei Verwendung von Bortrichlorid als Elektrophil erfolgt die Reaktion am Phosphoratom, was durch die Bildung des BCl_3 -Addukts $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Ph})_2(\text{BCl}_3)$ (**80**) gezeigt werden kann.





Schema 52: Reaktion der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane $R_3PNPR'_2$ mit Elektrophilen.

Auch mit klassischen Alkylierungsreagenzien, wie Alkylidenen oder -bromiden können nur Reaktionsprodukte erhalten werden, an denen eine Alkylierung am Phosphoratom stattfindet. Dies zeigt zum einen, dass die Reaktion an dieser Position bevorzugt ist, und zum anderen dass über diesen Reaktionsweg eine Möglichkeit zur Synthese von unsymmetrischen PNP-Kationen gegeben ist. So konnten im Rahmen dieser Arbeit mit diesem Herstellungsverfahren insgesamt acht bisher unbekannte Salze mit unsymmetrischen PNP-Kationen hergestellt und als Reinsubstanzen isoliert werden. Zudem konnten sieben Vertreter auch mittels einer Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, was einen strukturellen Vergleich der Kationen ermöglichte, vor allem in Hinblick auf den Einfluss der unterschiedlichen Gruppen auf die Molekülgeometrie und die Anordnung im Kristall.

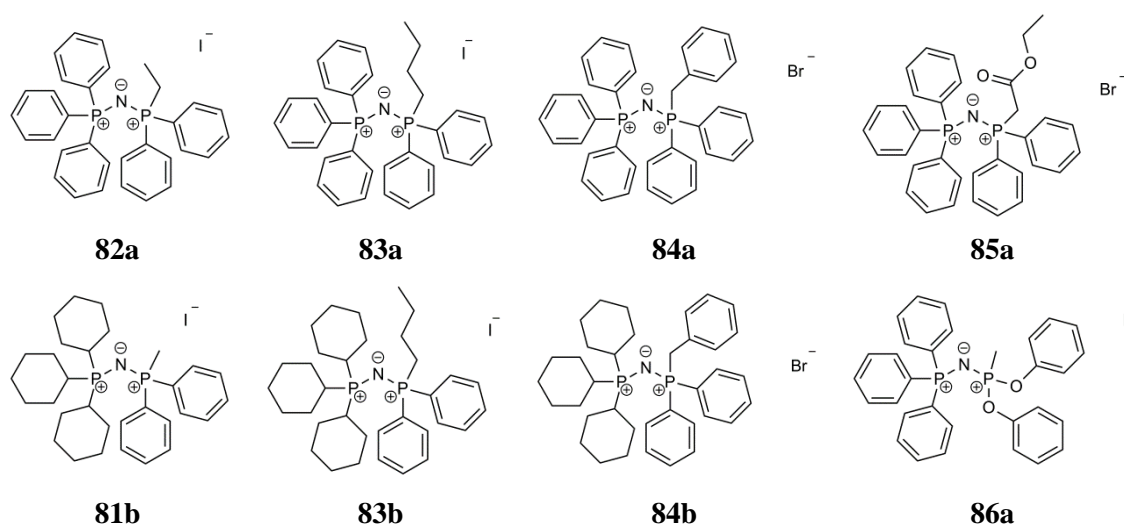
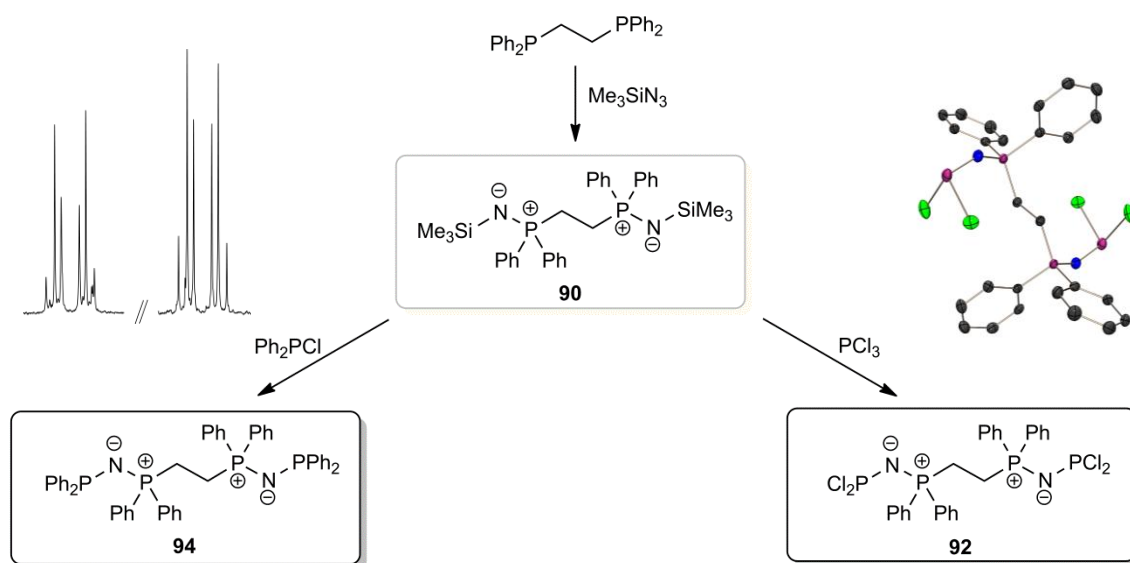


Abbildung 110: Hergestellte Salze mit asymmetrischen PNP-Kationen.

8.4 Bisiminophosphorane

Im ersten Teil dieser Arbeit ist die Synthese der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane $R_3PNSiMe_3$ beschrieben, welche aus den entsprechenden Phosphanen durch Umsetzung mit Trimethylsilylazid zugänglich sind, und die als Ausgangsmaterialien für die Synthese einer Vielzahl von Iminophosphoranyl-substituierten Phosphanen dienen.

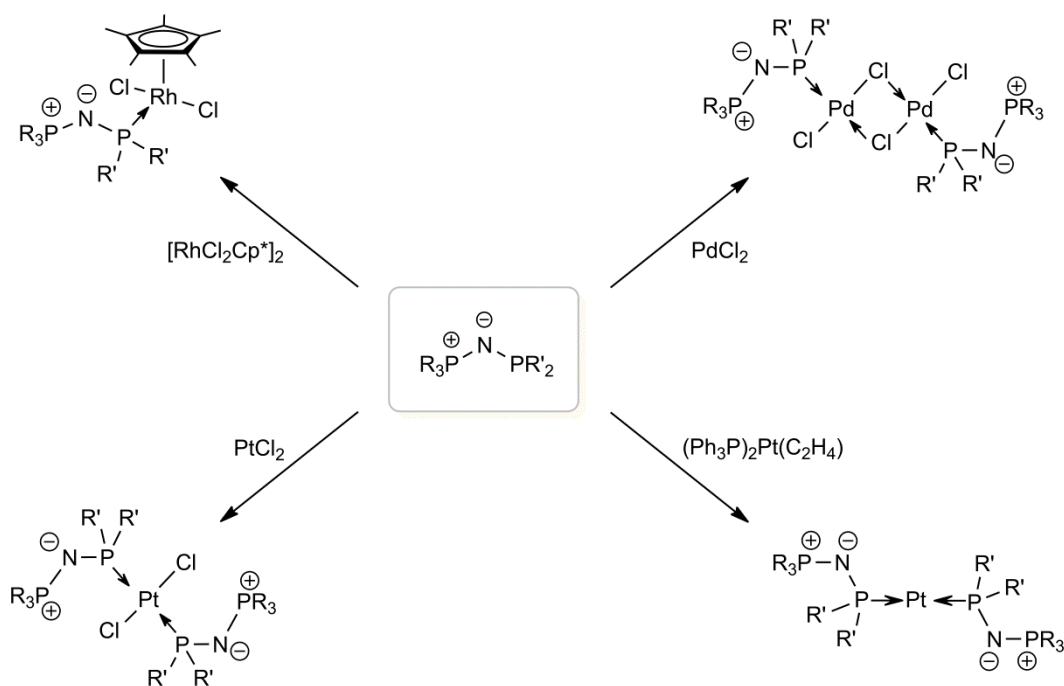
Dieses System lässt sich auch auf Verbindungen übertragen, welche zwei Phosphanzentren im Molekül enthalten, beispielsweise 1,2-Bis-(diphenylphosphan)ethan. Wird letzteres mit einem Überschuss Trimethylsilylazid umgesetzt, kann das Bisiminophosphoran 1,2-Bis-(*N*-trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)ethan (**90**) erhalten werden. Dieses kann analog den Reaktionen der einfachen Phosphorane mit PCl_3 oder Chlorphosphanen wie Ph_2PCl umgesetzt werden, wobei Reaktionsprodukte entstehen, die zwei Iminophosphoranylgruppen in einem Molekül besitzen (Schema 53). Auffallend in der Molekülstruktur von **92** sind erneut die sehr langen P–Cl-Bindungslängen, die auch hier durch den Einfluss der stark elektronenschiebenden Iminophosphoranylgruppe zu erklären sind.



Schema 53: Synthese von Bisiminophosphoranen und deren Reaktion mit PCl_3 und Ph_2PCl .

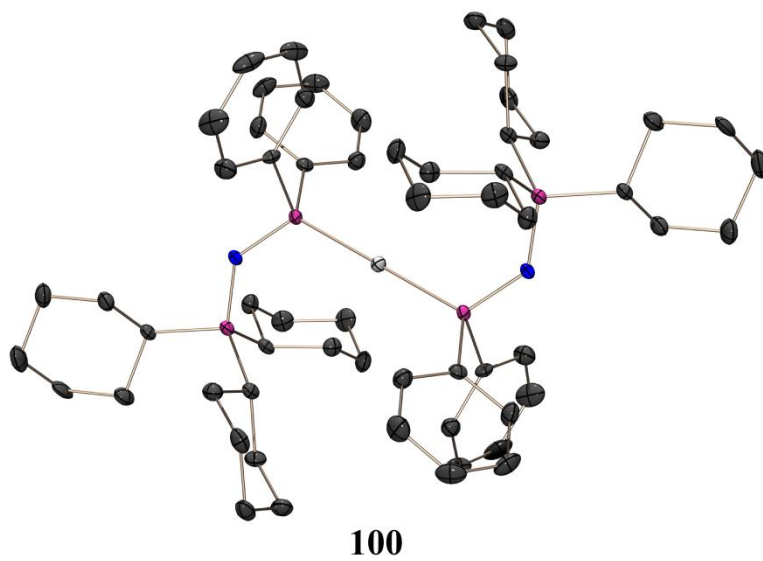
8.5 Übergangsmetallkomplexe

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit enthält die Ergebnisse zu den Untersuchungen über die komplexierenden Eigenschaften der Iminophosphoranyl-substituierten Phosphane gegenüber einigen Übergangsmetallen in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Dabei kann anhand einiger Beispiele gezeigt werden, dass die Iminophosphoranylphosphane als Liganden für die Metallzentren fungieren können, die Komplexbildung erfolgt dabei stets über das Phosphoratom und nicht über das Stickstoffatom der Iminophosphoranylgruppe.



Schema 54: Reaktion der Iminophosphoranylphosphane mit Übergangsmetallen.

Bemerkenswert ist vor allem die Entstehung des Platin(0)-Komplexes **100**. Zum einen bestätigt sich durch die Bildung dieses Komplexes, dass die Iminophosphoranylphosphane in der Lage sind Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren und es zeigt sich zum anderen, dass für die Komplexbildung des Platinatoms bei diesem Komplex lediglich zwei Phosphanliganden notwendig sind, was erneut auf den hohen Elektronenreichtum dieser Phosphane und deren ausgeprägte Fähigkeit zur Stabilisierung von Übergangsmetallen hindeutet.



9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Die nachfolgenden Reaktionen sowie alle Aufreinigungen und Aufarbeitungsschritte erfolgen, soweit nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Verwendung der Schlenktechnik. Als Inertgas dient Argon der Reinheit 4.6 aus einer 50 l Stahlflasche der Firma Messer Griesheim. Alle Umsetzungen erfolgen, soweit nicht anderes angegeben, in Schlenkrohren oder Schlenkkolben. Alle eingesetzten Glasgeräte werden im Trockenschrank bei einer Temperatur von 130°C gelagert. Die für die Reaktion benötigten Glasgeräte werden vor Gebrauch mit Wacker Silikon-Hochvakuumfett (mittel oder schwer) gefettet und vor der Verwendung jeweils dreimal mit einem Heißluftgebläse im Vakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet. Das Vakuum wird durch eine ölgedichtete Drehschieberpumpe erzeugt. Der Arbeitsdruck der Anlage beträgt 1×10^{-3} mbar. Die Trennung von Suspensionen erfolgt entweder mithilfe einer Zentrifuge (Modell Rotina 48 der Firma Hettich, 800 – 1200 U/min, 10 – 20 Minuten) oder durch Filtration über eine Schlenkfritte (G3 oder G4). Lösungsmittel und Produktlösungen werden mithilfe von Spritzen und Kanülen, welche zuvor mehrmals mit Argon gespült wurden, in die Reaktionsgefäße eingebracht. Für Abfüllung von NMR-Proben unter Inertgasbedingungen wird eine spezielle Vorrichtung verwendet. Diese besteht aus einem etwa 7 cm langen Glasrohr, an welchem im oberen Drittel ein Schlenkhahn angebracht ist. Über diesen Schlenkhahn ist die Apparatur mit der Schlenkanlage verbunden. Das obere Ende des Rohrs ist mit einer NS29-Schliffhülse versehen und kann so mit einem NS29-Schliffstopfen verschlossen werden. Das untere Ende des Rohrs ist mit einem Glasgewinde GL18 ausgestattet. Dieses kann durch Verwendung einer gelochten Plastiküberwurfmutter (Quickfit®), in die ein gelochtes Silikonseptum eingelegt wird, verschlossen werden. Zur Abfüllung der NMR-Probe wird von oben ein NMR-Rohr eingebracht und soweit durch das Silikonseptum geschoben bis die Apparatur wieder verschlossen werden kann. Die gesamte Apparatur inklusive NMR-Rohr kann jetzt ausgeheizt und mit Argon geflutet werden. Die Befüllung des NMR-Rohrs erfolgt schließlich unter Argongegenstrom. Zur Entnahme wird das Rohr nach oben geschoben, an der Öffnung mit einer Plastikkappe versehen und mit Parafilm® luftdicht verschlossen. Bei besonders luftempfindlichen Proben werden NMR-Rohre mit einem aufgesetzten NS5-Schliff verwendet.

9.2 Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien wurden entweder kommerziell von den Firmen ABCR, ACROS Organics, Fluka/Riedel-de-Hähn, Merck oder Sigma-Aldrich bezogen oder waren in den Arbeitskreisen KLAPÖTKE und KARAGHIOSOFF vorhanden.

9.2.1 Lösungsmittel

Für alle nachfolgenden Umsetzungen werden stets absolute Lösungsmittel verwendet. Die Trocknung erfolgt über eine Umlaufdestille mit den in Tabelle 90 aufgeführten Trocknungsmitteln. Unmittelbar vor Gebrauch werden die Lösungsmittel frisch destilliert und mit einer Spritze, die zuvor mehrmals mit Argon gespült wurde, entnommen. Deuteriertes Benzol wird über Natrium in einem Schlenkrohr gelagert und vor Abfüllen der Probe frisch entnommen.

Tabelle 90: Verwendete Lösungs- und Trocknungsmittel

Lösungsmittel	Trocknungsmittel
Acetonitril	Phosphorpentoxid
Dichlormethan	Calciumhydrid
Diethylether	Na / Benzophenon
THF	Na / Benzophenon
Toluol	Na / Benzophenon

9.3 Analytik

9.3.1 NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren in Lösung erfolgte auf den in Tabelle 91 aufgelisteten Geräten der Firma JEOL:

Tabelle 91: Verwendete NMR-Geräte

Eclipse 270+ (J270)	Eclipse 400+ (J400)	ECX 400 (J400e)
270 MHz	400 MHz	400 MHz
B = 6.34455 T	B = 9.38977 T	B = 9.39916 T

Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf einen externen Standard ($\delta = 0.00$ ppm). Alle Standards und Messfrequenzen für die verschiedenen Kerne sind in Tabelle 92 aufgeführt.

Tabelle 92: Standards und Messfrequenzen

Isotop	Standard ($\delta = 0.00$ ppm)	Messfrequenz [MHz]		
		J270	J400	J400e
^1H	SiMe_4	270.1661	399.7821	400.1823
^{11}B	B(OMe)_3	86.6801	–	–
^{13}C	SiMe_4	67.9395	100.5345	100.6259
^{19}F	CCl_3F	–	–	376.5475
^{29}Si	SiMe_4	53.6744	79.4254	79.5049
^{31}P	H_3PO_4 (85 %)	109.3651	161.8347	161.9967
^{77}Se	Me_2Se	51.5247	76.2444	76.3207

Die Auswertung und Darstellung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA der Firma JEOL. Für die Angaben zu den Signalmultiplizitäten werden die üblichen Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multipllett)

verwendet. Verbreiterte Signale sind mit b (broad bzw. breit) gekennzeichnet. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte, soweit nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur.

Zur Verbesserung der Qualität der Spektren aus Reaktionslösungen ohne deuterierte Lösungsmittel wurden teilweise Kapillaren mit deuterierten Lösemitteln als Locksubstanz verwendet. Hierfür wurden Kapillaren, die für Schmelzpunktsbestimmungen vorgesehen sind (Durchmesser ca. 0.9 – 1.1 mm), etwa zu dreiviertel mit deuteriertem Benzol befüllt und anschließend abgeschmolzen. Diese Kapillaren wurden dann zu den Lösungen in den NMR-Rohren hinzugegeben.

Der prozentuale Anteil einer bestimmten Verbindung in einer Reaktionslösung wird mittels Integralausbeuten angegeben, wobei der NOE-Effekt unberücksichtigt bleibt. Es handelt sich somit um den Prozentanteil einer Verbindung am Gesamtphosphorgehalt und nicht um molare Prozentanteile. Die Prozentangaben in den ^{31}P -NMR-Spektren sind so zu interpretieren. Sollten sich in einem Spektrum die angegebenen Prozentanteile nicht zu 100% aufaddieren, werden die zur Vollständigkeit fehlenden Anteile von nicht identifizierten Verbindungen eingebracht.

9.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen wurden mit dem Gerät XCaliburCCD der Firma Oxford Diffraction durchgeführt. Luftempfindliche Kristalle wurden unter Schutzgasatmosphäre dem Schlenkgefäß oder dem NMR-Rohr entnommen und sofort auf einen Objektträger in einen Tropfen Perfluoropolytheröl überführt. Unter einem polarisationsoptischen Mikroskop wurde anschließend ein geeigneter Einkristall ausgewählt, welcher dann direkt auf die Spitze eines dünnen Glasfadens aufgebracht und bei laufender Kristallkühleinheit auf das Goniometer des Diffraktometers montiert und schließlich vermessen wurde. Die Messungen erfolgten mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge 0.7107 Å. Die Datensammlung erfolgte bei 100 K oder 173 K und wurde mithilfe der Software CrysAlis CCD durchgeführt.^[166] Für die Datenreduktion wurde die Software CrysAlis RED verwendet.^[167] Die Strukturlösungen und –verfeinerungen erfolgten mit den Programmen SHELXS^[168] und SHELXL-97^[169], welche in das Programmpaket WinGX integriert sind,^[170] die finalen Überprüfungen der Raumgruppe mit der PLATON Software.^[171] Die Absorptionskorrekturen wurden mit der SCALE3 ABSPACK multi-scan-Methode durchgeführt.^[172] Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3 (Version 2) erstellt.^[173] Die kristallographischen und messtechnischen Daten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang aufgeführt.

9.3.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MStation JMS 700 der Firma JEOL aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte dabei über DEI (*direkte Elektronenstoß-Ionisation*), DCI (*direkte chemische Ionisation*) oder FAB (*fast atom bombardment*). Die DEI- und

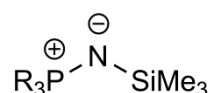
DCI-Messungen erfolgten mittels Direktinsertion bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Bei der FAB-Methode wurde die Probe in Matrix aus 2-Nitrobenzylalkohol (NBA) eingebettet und mit 8 kV schnellen Xenonatomen beschossen.

9.3.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden durch die zentrale Analytik des Departments Chemie und Biochemie der LMU München durchgeführt. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts erfolgte dabei an einem Elementar vario EL oder einem Elementar vario micro cube.

9.4 Experimente

9.4.1 *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane



Die Synthesen der *N*-(Trimethylsilyl)iminophosphorane erfolgen alle nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren.^[37]

N-[(Trimethylsilyl)imino]triphenylphosphoran Ph₃PNSiMe₃ (**1a**)

Zu einer Lösung von 7.04 g (27 mmol) Triphenylphosphan in 18 mL THF werden 4.04 g (35 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die Reaktionsmischung wird zehn Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält **1a** als weißen Feststoff (7.39 g, 21 mmol, 78 %). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = −0.4 (s). ¹H-NMR (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.74 – 7.66 (m, 6H, C₆H₅), 7.05 – 6.94 (m, 9H, C₆H₅), 0.35 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] = 136.1 (d, ¹J_{PC} = 102.2 Hz, Ph-C_{ipso}), 134.1 (d, ²J_{PC} = 19.9 Hz, Ph-C_{ortho}), 132.1 (d, ³J_{PC} = 10.4 Hz, Ph-C_{meta}), 130.5 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz, Ph-C_{para}), 4.4 (d, ³J_{PC} = 3.1 Hz, SiMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, 53.7 MHz): δ [ppm] = −10.8 (d, ²J_{PSi} = 21.9 Hz).

N-[(Trimethylsilyl)imino]tricyclohexylphosphoran Cy₃PNSiMe₃ (**1b**)

Zu einer Lösung von 11.27 g (40 mmol) Tricyclohexylphosphan in 36 mL THF werden 5.56 g (48 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die Reaktionsmischung wird acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält **1b** als weißen Feststoff (13.89 g, 38 mmol, 95 %). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 17.8 (s). ¹H-NMR (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 1.86 – 1.08 (m, 33H, C₆H₁₁), 0.42 (s, 9H, Si(CH₃)₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] =

36.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 63.2$ Hz, Cy-C_{ipso}), 27.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, Cy-C_{ortho}), 27.0 (d, $J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz), 26.4 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz), 5.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.9$ Hz, SiMe₃). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 53.7 MHz): δ [ppm] = -17.6 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 23.8$ Hz).

N-(Trimethylsilyl)imino]tri-*para*-tolylphosphoran *p*Tol₃PNSiMe₃ (**1c**)

Zu einer Lösung von 3.93 g (13 mmol) Tricyclohexylphosphan in 9 mL THF werden 1.93 g (17 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die Reaktionsmischung wird neun Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält **1c** als weißen Feststoff (3.69 g, 9 mmol, 73 %). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 0.1 (s). **^1H -NMR** (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.83 – 7.69 (m, 6H, C₆H₄-Me), 6.96 – 6.86 (m, 6H, C₆H₄-Me), 1.98 (bs, 9H, C₆H₄-CH₃), 0.43 (s, 9H, Si(CH₃)₃). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] = 140.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, *p*Tol-C_{para}), 133.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 121.5$ Hz, *p*Tol-C_{ipso}), 132.3 (d, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, *p*Tol-C), 128.8 (d, $J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, *p*Tol-C), 21.0 (s, *p*Tol-CH₃), 4.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, SiMe₃). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 53.7 MHz): δ [ppm] = -11.5 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 22.3$ Hz).

N-(Trimethylsilyl)imino]tri-*n*-butylphosphoran *n*Bu₃PNSiMe₃ (**1d**)

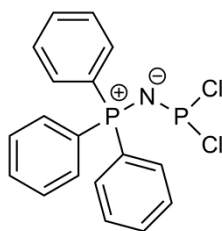
Zu einer Lösung von 8.11 g (40 mmol) Tri-*n*-butylphosphan in 80 mL THF werden 6.00 g (52 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die klare Lösung wird sieben Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Eine abschließende Destillation des gelben Rückstands im Vakuum (1 x 10⁻³ mbar, 70°C) liefert **1d** als leicht gelbliche Flüssigkeit (9.96 g, 34 mmol, 86 %). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 11.5 (s). **^1H -NMR** (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 1.37 – 1.09 (m, 18H, CH₂), 0.76 (t, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH₂-CH₃), 0.11 (s, 9H, Si(CH₃)₃). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] = 29.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 66.1$ Hz, PCH₂CH₂CH₂CH₃), 24.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz, PCH₂CH₂CH₂CH₃), 24.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, PCH₂CH₂CH₂CH₃), 4.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, SiMe₃). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 53.7 MHz): δ [ppm] = -15.9 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 22.3$ Hz).

N-(Trimethylsilyl)imino]tris(dimethylamino)phosphoran (Me₂N)₃PNSiMe₃ (**1e**)

Zu einer Lösung von 7.18 g (44 mmol) Tris(dimethylamin)phosphan in 80 mL Toluol werden 7.68 g (66 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die klare Lösung wird zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Eine abschließende Destillation des gelblichen Rückstands im Vakuum (1 x 10⁻³ mbar, 34°C) liefert **1e** als farbloses Öl (7.27 g, 29 mmol, 86 %). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 162.0 MHz): δ [ppm] = 14.9 (s). **^1H -NMR** (C₆D₆, 400.2 MHz): δ [ppm] = 2.41 (d, 18H, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$ Hz, N(CH₃)₂), 0.38 (s, 9H, Si(CH₃)₃). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 100.6 MHz): δ [ppm] = 37.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, NMe₂), 4.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, SiMe₃). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 79.5 MHz): δ [ppm] = -18.5 (d, $^2J_{\text{PSi}} = 36.3$ Hz).

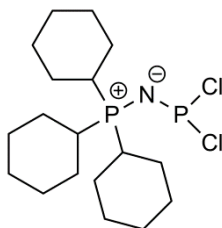
N-[Trimethylsilyl]imino]tris(diethylamino)phosphoran (Et₂N)₃PNSiMe₃ (**1f**)

Zu einer Lösung von 7.02 g (43 mmol) Tris(diethylamin)phosphan in 80 mL Toluol werden 6.44 g (56 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die klare Lösung wird elf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Eine abschließende Destillation des gelben Rückstands im Vakuum (1×10^{-3} mbar, 68°C) liefert **1f** als gelbliches Öl (8.51 g, 25 mmol, 59 %). ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): δ [ppm] = 10.1 (s). ¹H-NMR (C₆D₆, 400.2 MHz): δ [ppm] = 2.91 (dq, 12H, ³J_{PH} = 10.3 Hz, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH₂CH₃), 0.97 (t, 18H, ³J_{HH} = 7.0 Hz, NCH₂CH₃), 0.34 (s, 9H, Si(CH₃)₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ [ppm] = 39.4 (d, ²J_{PC} = 4.6 Hz, NCH₂CH₃), 14.1 (d, ³J_{PC} = 3.8 Hz, NCH₂CH₃), 4.3 (d, ³J_{PC} = 2.3 Hz, SiMe₃). ²⁹Si{¹H}-NMR (C₆D₆, 79.5 MHz): δ [ppm] = -21.0 (d, ²J_{PSi} = 40.8 Hz).

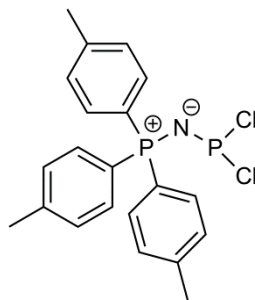
9.4.2 Iminophosphoranyldihalogenphosphane**9.4.2.1 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldichlorphosphan (**3a**)**

Die Synthese von Ph₃PNPCL₂ (**3a**) erfolgt analog dem in der Literatur beschriebenen Verfahren.^[31] 3.47 g (9.9 mmol) **1a** werden in 15 mL THF gelöst und bei 0°C langsam zu einer Lösung von 1.36 g (9.9 mmol) PCl₃ in 10 mL THF getropft. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 3.26 g (8.6 mmol, 87 %) **3a** als farblosen Feststoff. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 167.5 (d, ²J_{PP} = 76.3 Hz, PCL₂), 15.4 (d, ²J_{PP} = 76.3 Hz, PPh₃). ¹H-NMR (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.67 – 7.56 (m, 6H, Ph-H_{ortho}), 7.06 – 6.91 (m, 9H, Ph-H_{meta/para}). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] = 132.9 (dd, ²J_{PC} = 11.3 Hz, ⁴J_{PC} = 0.5 Hz, Ph-C_{ortho}), 132.5 (d, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz, Ph-C_{para}), 128.6 (d, ³J_{PC} = 12.9 Hz, Ph-C_{meta}), 128.4 (dd, ¹J_{PC} = 104.8 Hz, ³J_{PC} = 6.4 Hz, Ph-C_{ipso}).

9.4.2.2 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldichlorphosphan (3b)



1.9 g (5.3 mmol) **1b** werden in 40 mL THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung von 0.7 g (5.3 mmol) PCl_3 in 10 mL THF getropft. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält 1.6 g (4.0 mmol, 76 %) **3b** als farblosen Feststoff. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 159.1 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 118.0 Hz, PCl_2), 39.8 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 118.8 Hz, PCy_3). ^1H -NMR (C_6D_6 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 2.00 – 1.85 (m, 3H, C_6H_{11}), 1.80 – 1.75 (m, 6H, C_6H_{11}), 1.63 – 1.56 (m, 6H, C_6H_{11}), 1.51 – 1.47 (m, 3H, C_6H_{11}), 1.41 – 1.21 (m, 6H, C_6H_{11}), 1.05 – 0.95 (m, 9H, C_6H_{11}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 34.3 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 58.1 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, Cy- C_{ipso}), 26.7 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.6 Hz, Cy- C_{meta}), 26.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz, Cy- C_{ortho}), 25.7 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 1.6 Hz, Cy- C_{para}). MS (DEI+): m/z (I_{rel}) = 395.4 (7) $[\text{M}]^+$, 360.4 (80) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 313.3 (8) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{11}]^+$. EA: Berechnet (%): C 54.55, H 8.39, N 3.53. Gefunden (%): C 52.06, H 8.23, N 3.32.

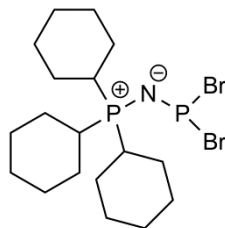
9.4.2.3 Synthese von Tri-*para*-tolyliminophosphoranyldichlorphosphan (3c)

1.0 g (2.6 mmol) **1c** werden in 10 mL THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung von 0.4 g (2.6 mmol) PCl_3 in 5 mL THF getropft. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 623 mg (1.5 mmol, 57 %) **3c** als farblosen Feststoff. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 166.5 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 77.2 Hz, PCl_2), 15.8 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 77.2 Hz, PpTol_3). ^1H -NMR (C_6D_6 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.63 (dd, 6H, $^3J_{\text{PH}}$ = 13.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, *o*-H), 6.86 – 6.81 (m, 6H, *m*-H), 1.90 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 143.2 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz, *pTol*- C_{para}), 133.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11.5 Hz, *pTol*- C_{ortho}), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 13.3 Hz, *pTol*- C_{meta}), 125.6 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 107.6 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz, *pTol*- C_{ipso}), 21.1 (s, CH_3). EA: Berechnet (%): C 60.02, H 5.04, N 3.33. Gefunden (%): C 60.26, H 5.14, N 3.39.

9.4.2.4 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNSiMe}_3$ mit PBr_3

740 mg (2.1 mmol) **1a** werden in 7 mL THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung aus 573 mg (2.1 mmol) PBr_3 in 5 mL THF getropft. Die klare, farblose Lösung wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **4a** (61 %), **5** (17 %), **6** (15 %), PPh_3 (7 %, δ [ppm] = -4.6 (s)).

9.4.2.5 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldibromphosphan (**4b**)



507 mg (1.4 mmol) **1b** werden in 7 mL THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung aus 373 mg (1.4 mmol) PBr_3 in 3 mL THF getropft. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält 353 mg (0.7 mmol, 52 %) **4b** als farblosen Feststoff. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 174.9 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 127.2 Hz, PBr_2), 47.4 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 127.2 Hz, PCy_3). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 2.48 – 2.30 (m, 3H, C_6H_{11}), 2.08 – 1.82 (m, 12H, C_6H_{11}), 1.79 – 1.68 (m, 3H, C_6H_{11}), 1.60 – 1.46 (m, 6H, C_6H_{11}), 1.38 – 1.20 (m, 9H, C_6H_{11}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 33.4 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 53.9 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 4.8 Hz, Cy- C_{ipso}), 26.8 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.8 Hz, Cy- C_{meta}), 26.4 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 2.6 Hz, Cy- C_{ortho}), 25.7 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 1.4 Hz, Cy- C_{para}).

9.4.2.6 Umsetzung von $n\text{Bu}_3\text{PNSiMe}_3$ mit PBr_3

Zu einer Lösung von 408 mg (1.5 mmol) PBr_3 in 4 mL THF werden langsam 434 mg (1.5 mmol) **1d** in 5 mL THF gegeben. Die leicht gelbliche Lösung wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **4d** (81 %).

9.4.2.7 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCL}_2$ mit $\text{TEA} \cdot 3\text{HF}$

1.14 g (2.9 mmol) **3b** und 1.16 g (11.4 mmol) Triethylamin werden in 10 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 305 mg (1.9 mmol) $\text{TEA} \cdot 3\text{HF}$ in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Reaktionssuspension wird anschließend zentrifugiert und die überstehende gelbliche Lösung in einen Schlenk Kolben dekantiert. Der feste weiße Rückstand, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 162.0 MHz): **7b** (53 %), $\text{Cy}_3\text{PNH}_2\text{Cl}$ (16 %, δ [ppm] = 37.4 (s)).

9.4.3 Reaktion der Iminophosphoranyldihalogenphosphane mit Schwefel

Die Umsetzungen erfolgen alle auf demselben Reaktionsweg: in einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung des entsprechenden Dihalogenphosphans (**3b**, **3c**, **4a**, **4b** und **4d**) mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach 10 Stunden NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsetzung von **3b**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 161.8 MHz): **8b** (88 %), **3b** (12 %).

Umsetzung von **3c**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 109.4 MHz): **8c** (100 %).

Umsetzung von **4a**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **9a** (46 %), **5** (13 %), **6** (9 %), **4a** (6 %).

Umsetzung von **4b**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 109.4 MHz): **9b** (73 %).

Umsetzung von **4d**: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **9d** (58 %).

9.4.4 Reaktionen der Iminophosphoranyldihalogenphosphane mit Alkoholen – Synthese von $\text{R}_3\text{PNP}(\text{Cl})(\text{OR})$ und $\text{R}_3\text{PNP}(\text{OR})_2$

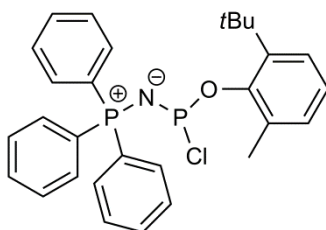
9.4.4.1 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})_2$ mit Phenol (1:1)

500 mg (1.3 mmol) **3a** werden in 10 mL Toluol gelöst und mit 134 mg (1.3 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 124 mg (1.3 mmol) Phenol in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **13a** (52 %), **19a** (33 %), **3a** (15 %).

9.4.4.2 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})_2$ mit Phenol (1:2)

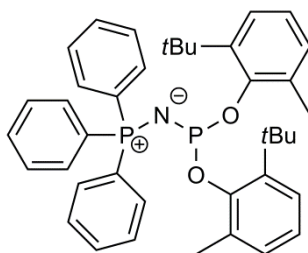
360 mg (1.0 mmol) **3a** werden in 9 mL Toluol gelöst und mit 193 mg (1.9 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 180 mg (1.9 mmol) Phenol in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **19a** (100 %).

9.4.4.3 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})_2$ mit 2-*tert*-Butyl-6-methylphenol (1:1) – Synthese von **14a**



328 mg (0.9 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 87 mg (0.9 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 142 mg (0.9 mmol) 2-*t*-Butyl-6-methylphenol in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. Die Lösung wird etwa zur Hälfte eingeeengt. Nach 24 Stunden kristallisiert **14a** in Form farbloser Kristalle aus (149 mg, 0.3 mmol, 34 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 180.6 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 46.5 Hz, $\sigma^3\text{-P}$), 11.2 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 46.5 Hz, $\sigma^4\text{-P}$). ^1H -NMR (C_6D_6 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.54 – 7.49 (m, 6H, Ph- H_{ortho}), 7.31 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, $^5J_{\text{PH}}$ = 2.2 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- H_{meta}), 7.13 (dd, 6H, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.8 Hz, Ph- H_{meta}), 7.02 – 6.91 (m, 4H, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- H_{para} , Ph- H_{para}), 2.74 (s, 3H, CH_3), 1.62 (s, 9H, *t*-Butyl). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 152.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11.3 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- C_{ipso}), 142.3 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 2.8 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- C_{ortho}), 132.6 (dd, $^2J_{\text{PC}}$ = 11.1 Hz, $^4J_{\text{PC}}$ = 1.5 Hz, Ph- C_{ortho}), 132.0 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.9 Hz, Ph- C_{para}), 131.9 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 3.1 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- C_{ortho}), 130.1 (dd, $^1J_{\text{PC}}$ = 104.6 Hz, $^3J_{\text{PC}}$ = 0.9 Hz, Ph- C_{ipso}), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 12.8 Hz, Ph- C_{meta}), 129.6 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 0.8 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- C_{para}), 125.0 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 1.5 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- C_{meta}), 123.0 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 1.2 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl- C_{meta}), 35.1 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 0.9 Hz, *t*-Butyl- C_q), 31.4 (d, $^5J_{\text{PC}}$ = 4.1 Hz, *t*-Butyl- CH_3), 21.4 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 13.7 Hz, CH_3). EA: Berechnet (%): C 68.84, H 5.98, N 2.77. Gefunden (%): C 69.46, H 6.42, N 2.34.

9.4.4.4 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})_2$ mit 2-*tert*-Butyl-6-methylphenol (1:2) – Synthese von **20a**



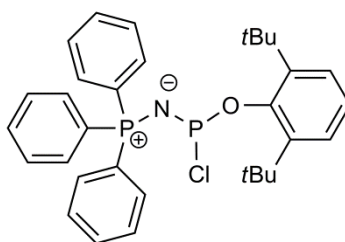
315 mg (0.8 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 167 mg (1.7 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 274 mg (1.7 mmol)

2-*t*-Butyl-6-methylphenol in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et₃NHCl, wird verworfen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe ölige Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 401 mg (0.6 mmol, 76 %) **20a** in Form farbloser Kristalle. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 149.9 (d, ²J_{PP} = 91.7 Hz, σ³-P), 9.6 (d, ²J_{PP} = 91.7 Hz, σ⁴-P). ¹H-NMR (C₆D₆, 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.35 – 7.29 (m, 6H, Ph-H_{ortho}), 7.27 (dd, 4H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁵J_{PH} = 1.7 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-H_{meta}), 7.03 (ddd, 6H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{PH} = 1.8 Hz, ⁶J_{PH} = 0.6 Hz, Ph-H_{meta}), 6.97 (dd, 2H, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ⁶J_{PH} = 1.9 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-H_{para}), 6.96 – 6.88 (m, 3H, Ph-H_{para}), 2.83 (s, 3H, CH₃), 1.56 (s, 9H, *t*-Butyl). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ [ppm] = 152.8 (d, ²J_{PC} = 3.1 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-C_{ipso}), 142.1 (d, ³J_{PC} = 3.1 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-C_{ortho}), 132.6 (dd, ²J_{PC} = 10.6 Hz, ⁴J_{PC} = 2.1 Hz, Ph-C_{ortho}), 132.5 (d, ³J_{PC} = 4.0 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-C_{ortho}), 131.6 (dd, ¹J_{PC} = 104.1 Hz, ³J_{PC} = 1.1 Hz, Ph-C_{ipso}), 131.3 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz, Ph-C_{para}), 128.3 (d, ³J_{PC} = 12.6 Hz, Ph-C_{meta}), 129.8 (d, ⁴J_{PC} = 0.8 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-C_{meta}), 124.9 (d, ⁴J_{PC} = 0.9 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-C_{meta}), 122.2 (d, ⁵J_{PC} = 0.8 Hz, 2-*t*-Butyl-6-methylphenyl-C_{para}), 35.1 (d, ⁴J_{PC} = 0.8 Hz, 2-*t*-Butyl-C_q), 31.3 (d, ⁵J_{PC} = 3.4 Hz, *t*-Butyl-CH₃), 21.5 (d, ⁴J_{PC} = 10.3 Hz, CH₃). MS (DEI⁺): *m/z* (I_{rel}) = 633.5 (0.2) [M]⁺, 470.4 (100) [M – OR]⁺. EA: Berechnet (%): C 75.81, H 7.16, N 2.21. Gefunden (%): C 75.38, H 7.23, N 2.44.

9.4.4.4.1 Umsetzung von **20a** mit Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **20a** in 0.6 mL MeCN mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. Nach fünf Tagen können schließlich farblose Einkristalle von **70a** erhalten werden, welche für eine Einkristallstrukturbestimmung tauglich sind. ³¹P{¹H}-NMR (MeCN, 161.8 MHz): **70a** (100 %).

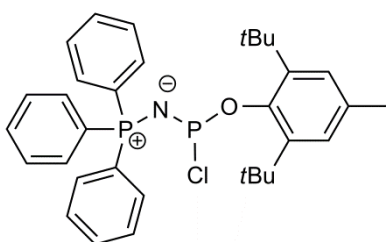
9.4.4.5 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 2,6-Di-*tert*-butylphenol (1:1) – Synthese von **15a**



441 mg (1.2 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 118 mg (1.2 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 241 mg (1.2 mmol)

2,6-Di-*t*-butylphenol in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et₃NHCl, wird verworfen. Die Lösung wird etwa zur Hälfte eingengt. Nach einer Stunde kristallisiert **15a** in Form farbloser Kristalle aus (300 mg, 0.5 mmol, 47 %). ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 109.4 MHz): δ [ppm] = 185.7 (d, ²J_{PP} = 60.5 Hz, σ³-P), 11.4 (d, ²J_{PP} = 60.5 Hz, σ⁴-P). MS (DEI⁺): *m/z* (I_{rel}) = 512.5 (4) [M – Cl]⁺, 342.2 (30) [M – OR]⁺. EA: Berechnet (%): C 70.13, H 6.62, N 2.56. Gefunden (%): C 69.63, H 6.63, N 2.45.

9.4.4.6 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (1:1) – Synthese von **16a**

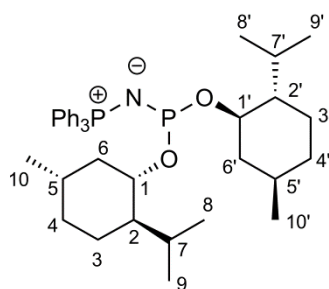


438 mg (1.2 mmol) **3a** werden in 14 mL Toluol gelöst und mit 117 mg (1.2 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 255 mg (1.2 mmol) 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol in 8 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et₃NHCl, wird verworfen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 488 mg (0.9 mmol, 75 %) **16a** in Form farbloser Kristalle. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆ 162.0 MHz): δ [ppm] = 186.1 (d, ²J_{PP} = 59.4 Hz, σ³-P), 11.4 (d, ²J_{PP} = 59.4 Hz, σ⁴-P). ¹H-NMR (C₆D₆, 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.54 – 7.48 (m, 8H, 2-*t*-Butyl-4-methylphenyl-H_{meta}, Ph-H_{ortho}), 7.07 – 6.96 (m, 9H, Ph-H_{para,meta}), 2.23 (s, 3H, CH₃), 1.38 (s, 18H, *t*-Butyl-CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.6 MHz): δ [ppm] = 148.5 (d, ²J_{PC} = 9.0 Hz, 2-*t*-Butyl-4-methylphenyl-C_{ipso}), 143.5 (d, ³J_{PC} = 2.8 Hz, 2-*t*-Butyl-4-methylphenyl-C_{ortho}), 132.5 (dd, ²J_{PC} = 10.9 Hz, ⁴J_{PC} = 1.4 Hz, Ph-C_{ortho}), 132.0 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz, Ph-C_{para}), 130.6 (d, ⁵J_{PC} = 1.4 Hz, 2-*t*-Butyl-4-methylphenyl-C_{para}), 130.0 (d, ¹J_{PC} = 104.5 Hz, Ph-C_{ipso}), 128.5 (d, ³J_{PC} = 12.82 Hz, Ph-C_{meta}), 127.1 (d, ⁴J_{PC} = 1.7 Hz, 2-*t*-Butyl-4-methylphenyl-C_{meta}), 35.7 (d, ⁴J_{PC} = 1.1 Hz, *t*-Butyl-C_q), 32.7 (d, ⁵J_{PC} = 7.0 Hz, *t*-Butyl-CH₃), 21.3 (s, CH₃). MS (DEI⁺): *m/z* (I_{rel}) = 526.7 (0.3) [M – Cl]⁺, 342.4 (2) [M – OR]⁺, 324.4 (100) [C₁₈H₁₅NOP₂H]⁺, 220.4 (19) [C₁₅H₂₃OH]⁺, 205.4 (64) [C₁₄H₂₀OH]⁺. EA: Berechnet (%): C 70.52, H 6.81, N 2.49. Gefunden (%): C 70.22, H 7.01, N 2.38.

9.4.4.7 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCL}_2$ mit (-)-Menthol (1:1)

414 mg (1.1 mmol) **3a** werden in 16 mL Toluol gelöst und mit 110 mg (1.1 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 171 mg (1.1 mmol) (-)-Menthol in 8 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **17a** (65 %), **21a** (26 %).

9.4.4.8 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCL}_2$ mit (-)-Menthol (1:2) – Synthese von **21a**



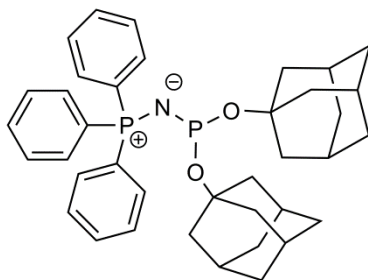
900 mg (2.4 mmol) **3a** werden in 21 mL Toluol gelöst und mit 482 mg (4.8 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 744 mg (4.8 mmol) 2-*t*-Butyl-6-methylphenol in 8 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, leicht gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe, ölige Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 603 mg (1.0 mmol, 41 %) **21a** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 161.8 MHz): δ [ppm] = 145.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz, $\sigma^3\text{-P}$), 5.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 27.1$ Hz, $\sigma^4\text{-P}$). ^1H -NMR (C_6D_6 , 399.8 MHz): δ [ppm] = 7.81 – 7.74 (m, 6H, Ph- H_{meta}), 7.04 – 6.99 (m, 9H, Ph- $\text{H}_{\text{para,ortho}}$), 4.19 (dtd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 8.9$ Hz, Menthol-C1-H), 4.06 (dtd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz, Menthol-C1'-H), 2.63 (septd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, Menthol-C7-H), 2.53-2.46 (m, 4H, Menthol-C6-HH, Menthol-C6'-HH), 2.38 (septd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, Menthol-C7'-H), 1.58 – 1.17 (m, 8H, Menthol-C3-H^e, Menthol-C3'-H^e, Menthol-C4-H^e, Menthol-C4'-H^e), 0.93 (dd, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 25.9$ Hz, Menthol-C9-H₃, Menthol-C9'-H₃, Menthol-C8-H₃, Menthol-C8'-H₃), 0.86 – 0.79 (m, 10H, Menthol-C3-H^a, Menthol-C3'-H^a, Menthol-C4-H^a, Menthol-C4'-H^a, Menthol-C10-H₃, Menthol-C10'-H₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.5 MHz): δ [ppm] = 133.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 102.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 0.7$ Hz, Phenyl-C_{ipso}), 132.7 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, Phenyl-C_{ortho}), 131.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, Phenyl-C_{para}), 128.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz, Phenyl-C_{meta}), 72.8 ($^2J_{\text{PC}} = 14.4$ Hz, Menthol-C1_{ipso}), 71.6 ($^2J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, Menthol-C1'), 49.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, Menthol-C2), 49.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, Menthol-C2'), 45.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, Menthol-C6), 45.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, Menthol-C6'), 34.8 (s, C4),

34.8 (s, C4'), 31.9 (s, C5, C5'), 25.3 (s, C7), 25.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, C7'), 23.5 (s, C3), 23.2 (s, C3'), 22.4 (s, C10), 22.3 (s, C10'), 21.5 (s, C9) 21.4 (s, C9'), 16.3 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz, C8), 16.1 (d, $^5J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, C8'). **MS** (DEI⁺): m/z (I_{rel}) = 617.9 (2) [M]⁺, 480.6 (27) [C₂₈H₃₆NO₂P₂]⁺, 462.7 (4) [C₂₈H₃₄NO₂P₂]⁺, 342.4 (100) [C₂₀H₃₈O₂PH]⁺. **EA**: Berechnet (%): C 73.88, H 8.65, N 2.27. Gefunden (%): C 73.68, H 8.73, N 2.35.

9.4.4.9 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 1-Adamantanol (1:1)

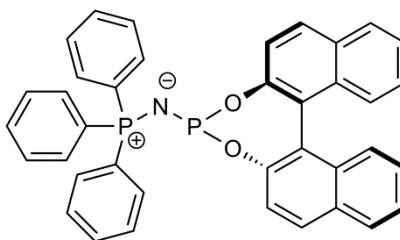
552 mg (1.5 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 148 mg (1.5 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 223 mg (1.5 mmol) 1-Adamantanol in 10 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et₃NHCl, wird verworfen. ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 109.4 MHz): **18a** (69 %), **22a** (22 %).

9.4.4.10 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 1-Adamantanol (1:2) – Synthese von **22a**



511 mg (1.4 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 273 mg (2.7 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 773 mg (2.7 mmol) 1-Adamantanol in 10 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et₃NHCl, wird verworfen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 603 mg (1.0 mmol, 71 %) **22a** als farblosen Feststoff. ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 109.4 MHz): δ [ppm] = 132.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz, σ^3 -P), 3.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4.4$ Hz, σ^4 -P). **MS** (DEI⁺): m/z (I_{rel}) = 610.8 (22) [M + H]⁺, 609.8 (53) [M]⁺, 475.5 (24) [C₂₈H₃₀NO₂P₂H]⁺, 474.6 (37) [C₂₈H₃₀NO₂P₂]⁺, 340.3 (63) [C₁₈H₁₅NO₂P₂]⁺, 324.4 (100) [C₁₈H₁₅NOP₂H]⁺, 277.4 (62) [C₁₈H₁₅NPH]⁺, 276.4 (11) [C₁₈H₁₅NP]⁺, 262.4 (8) [C₁₈H₁₅P]⁺, 152.3 (18) [C₁₀H₁₅OH]⁺, 136.3 (12) [C₁₀H₁₅H]⁺. **EA**: Berechnet (%): C 74.86, H 7.44, N 2.30. Gefunden (%): C 75.93, H 8.39, N 1.46.

9.4.4.11 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCL}_2$ mit (S)-1,1'-Bi-2-naphthol (1:1) – Synthese von **23a**



442 mg (1.1 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 226 mg (2.2 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 319 mg (1.1 mmol) (S)-1,1'-Bi-2-naphthol in 10 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende bräunliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der braun-gelbe Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 368 mg (0.6 mmol, 56 %) **23a** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 161.8 MHz): δ [ppm] = 165.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 3.0$ Hz, $\sigma^3\text{-P}$), 7.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 3.0$ Hz, $\sigma^4\text{-P}$). MS (DEI⁺): m/z (I_{rel}) = 592.6 (38) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 591.6 (100) $[\text{M}]^+$, 590.2 (69) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NOP}_2]^+$, 325.4 (8) $[\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NOP}_2]^+$, 324.4 (35) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NOP}_2\text{H}]^+$, 323.4 (7) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NOP}_2]^+$, 277.4 (29) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NPH}]^+$, 276.4 (9) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NP}]^+$, 268.4 (58) $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}]^+$, 267.4 (21) $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OH}]^+$, 266.4 (13) $[\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{OH}]^+$, 262.4 (8) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}]^+$, 261.4 (5) $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PH}]^+$. EA: Berechnet (%): C 77.15, H 4.60, N 2.37. Gefunden (%): C 76.52, H 5.23, N 2.15.

9.4.4.12 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCL}_2$ mit Methanol

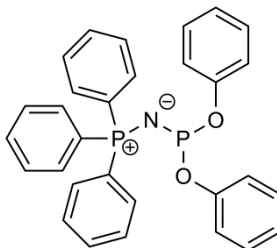
400 mg (1.0 mmol) **3b** werden in 20 mL Toluol gelöst und mit 204 mg (2.0 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 187 mg (4.0 mmol) Methanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, farblose Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 162.0 MHz): **24b** (96 %).

9.4.4.13 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCL}_2$ mit Ethanol

440 mg (1.1 mmol) **3b** werden in 20 mL Toluol gelöst und mit 225 mg (2.2 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 205 mg (4.4 mmol) Ethanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, farblose Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag, bestehend aus Et_3NHCl , wird verworfen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **26b** (67 %), **25b** (33 %).

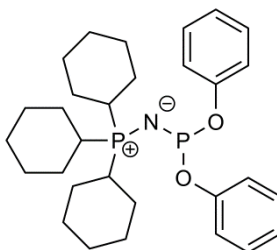
9.4.5 Reaktionen von $R_3PNSiMe_3$ mit Phosphiten – Synthesen von $R_3PNP(OR)_2$

9.4.5.1 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenoxyphosphan (**19a**)



Zu einer Lösung von 2.01 g (5.7 mmol) **1a** in 10 mL THF werden bei Raumtemperatur 1.79 g (5.7 mmol) $P(OPh)_3$ zugegeben und für zehn Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält **19a** als farblosen Feststoff (2.61 g (5.3 mmol, 92 %)). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 142.6 (d, $^2J_{PP}$ = 41.6 Hz, $P(OPh)_2$), 9.4 (d, $^2J_{PP}$ = 41.6 Hz, PPh_3). 1H -NMR (C_6D_6 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.68 – 7.59 (m, 5H, C_6H_5), 7.41 – 7.36 (m, 4H, C_6H_5), 7.02 – 6.92 (m, 10H, C_6H_5), 6.84 (t, 2H, J = 7.48 Hz). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 155.1 (s, $OPh-C_{ipso}$), 132.6 (dd, $^2J_{PC}$ = 10.8 Hz, $^4J_{PC}$ = 1.4 Hz, $Ph-C_{ortho}$), 131.8 (dd, $^1J_{PC}$ = 103.8 Hz, $^3J_{PC}$ = 1.2 Hz, $Ph-C_{ipso}$), 131.6 (d, $^4J_{PC}$ = 1.3 Hz, $Ph-C_{para}$), 129.2 (s, $OPh-C_{meta}$), 128.4 (d, $^3J_{PC}$ = 12.5 Hz, $Ph-C_{meta}$), 122.1 (s, $OPh-C_{para}$), 121.5 (d, $^3J_{PC}$ = 7.8 Hz, $OPh-C_{ortho}$).

9.4.5.2 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenoxyphosphan (**19b**)



Zu einer Lösung von 1.86 g (5.1 mmol) **1b** in 10 mL THF werden bei Raumtemperatur 1.57 g (5.1 mmol) $P(OPh)_3$ zugegeben. Die klare, leicht gelbliche Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der weiße Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Man erhält 2.06 g (4.0 mmol, 79 %) **19b** in Form farbloser Kristalle. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 140.2 (d, $^2J_{PP}$ = 7.3 Hz, $P(OPh)_2$), 30.1 (d, $^2J_{PP}$ = 7.3 Hz, PCy_3). 1H -NMR (C_6D_6 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.53 – 7.47 (m, 4H, $OPh-H$), 7.21 – 7.12 (m, 4H, $OPh-H$), 6.83 (t, 2H, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, $OPh-H_{para}$), 1.90 – 1.70 (m, 9H, $Cy-H$), 1.68 – 1.45 (m, 9H, $Cy-H$), 1.42 – 1.20 (m, 6H, $Cy-H$), 1.08 – 0.91 (m, 9H, $Cy-H$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 155.4 (s, $OPh-C_{ipso}$), 129.1 (s, $OPh-C_{meta}$), 121.8 (s, $OPh-C_{para}$), 121.5 (d, $^3J_{PC}$ = 8.3 Hz, $OPh-C_{ortho}$), 35.6 (dd, $^1J_{PC}$ = 60.5 Hz, $^3J_{PC}$ = 1.0 Hz, $Cy-C_{ipso}$), 26.9 (d, $^3J_{PC}$ = 12.5 Hz, $Cy-$

C_{meta}), 26.6 (d, $^2J_{PC} = 4.9$ Hz, Cy- C_{ortho}), 26.1 (d, $^4J_{PC} = 1.3$ Hz, Cy- C_{para}). **MS** (DEI+): m/z (I_{rel}) = 511.4 (2) $[M]^+$, 429.3 (2) $[M - Ph]^+$, 418.4 (100) $[M - OPh]^+$. **EA**: Berechnet (%): C 70.43, H 8.47, N 2.74. Gefunden (%): C 70.10, H 8.55, N 2.69.

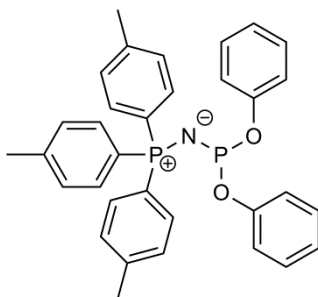
9.4.5.2.1 Umsetzung von 19b mit Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **19b** in 0.6 mL C_6D_6 mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. Nach weiteren 48 Stunden werden farblose Einkristalle von **69b** erhalten, welche für eine Einkristallstrukturbestimmung tauglich sind. **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 51.2 (d, $^2J_{PP} = 24.7$ Hz, $P(S)(OPh)_2$), 34.2 (d, $^2J_{PP} = 24.7$ Hz, PCy_3). **1H -NMR** (C_6D_6 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.65 – 7.58 (m, 4H, OPh-H), 7.17 – 7.08 (m, 4H, OPh-H), 6.94 – 6.86 (m, 2H, OPh- H_{para}), 2.20 – 2.01 (m, 3H, Cy-H), 1.89 – 1.75 (m, 6H, Cy-H), 1.68 – 1.47 (m, 9H, Cy-H), 1.43 – 1.23 (m, 6H, Cy-H), 1.08 – 0.94 (m, 9H, Cy-H). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 153.4 (d, $^2J_{PC} = 8.8$ Hz, OPh- C_{ipso}), 129.0 (d, $^4J_{PC} = 1.6$ Hz, OPh- C_{meta}), 123.7 (d, $^5J_{PC} = 1.5$ Hz, OPh- C_{para}), 122.2 (d, $^3J_{PC} = 5.2$ Hz, OPh- C_{ortho}), 34.4 (dd, $^1J_{PC} = 60.7$ Hz, $^3J_{PC} = 2.8$ Hz, Cy- C_{ipso}), 26.7 (d, $^3J_{PC} = 12.7$ Hz, Cy- C_{meta}), 26.5 (d, $^2J_{PC} = 3.1$ Hz, Cy- C_{ortho}), 26.0 (d, $^4J_{PC} = 1.3$ Hz, Cy- C_{para}).

9.4.5.2.2 Umsetzung von 19b mit Selen

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **19b** in 0.6 mL C_6D_6 mit einer Spatelspitze Selen versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. Nach einer Woche werden schließlich farblose Einkristalle von **71b** erhalten, welche für eine Einkristallstrukturbestimmung tauglich sind. **$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 43.4 (d, $^2J_{PP} = 23.4$ Hz, $P(Se)(OPh)_2$), 34.3 (d, $^2J_{PP} = 23.4$ Hz, PCy_3). **1H -NMR** (C_6D_6 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.65 – 7.60 (m, 4H, OPh-H), 7.16 – 7.08 (m, 4H, OPh-H), 6.93 – 6.87 (m, 2H, OPh- H_{para}), 2.22 – 2.09 (m, 3H, Cy-H), 1.86 – 1.76 (m, 6H, Cy-H), 1.66 – 1.56 (m, 6H, Cy-H), 1.54 – 1.47 (m, 3H, Cy-H), 1.39 – 1.25 (m, 6H, Cy-H), 1.08 – 0.99 (m, 9H, Cy-H). **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR** (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 153.2 (d, $^2J_{PC} = 9.6$ Hz, OPh- C_{ipso}), 129.0 (d, $^4J_{PC} = 1.5$ Hz, OPh- C_{meta}), 123.9 (d, $^5J_{PC} = 1.7$ Hz, OPh- C_{para}), 122.4 (d, $^3J_{PC} = 5.0$ Hz, OPh- C_{ortho}), 34.4 (dd, $^1J_{PC} = 60.4$ Hz, $^3J_{PC} = 2.3$ Hz, Cy- C_{ipso}), 26.7 (d, $^3J_{PC} = 12.5$ Hz, Cy- C_{meta}), 26.5 (d, $^2J_{PC} = 2.9$ Hz, Cy- C_{ortho}), 26.0 (d, $^4J_{PC} = 1.5$ Hz, Cy- C_{para}). **^{77}Se -NMR** (C_6D_6 , 76.3 MHz): δ [ppm] = -134.8 (d, $^1J_{SeP} = 889.1$ Hz).

9.4.5.3 Synthese von Tri-*para*-tolyliminophosphoranyldiphenoxyphosphan (**19c**)



Zu einer Lösung von 1.18 g (3.0 mmol) **1c** in 6 mL THF werden bei Raumtemperatur 935 mg (3.0 mmol) $\text{P}(\text{OPh})_3$ zugegeben. Die klare gelbe Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Nebenprodukt Trimethylphenoxysilan abdestilliert (1×10^{-3} mbar, 32°C). Man erhält 1.44 g (2.7 mmol, 89 %) **19c** als farblosen Feststoff. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 161.8 MHz): δ [ppm] = 143.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 51.8$ Hz, $\text{P}(\text{OPh})_2$), 10.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 51.8$ Hz, PpTol_3). ^1H -NMR (C_6D_6 , 400.0 MHz): δ [ppm] = 7.61 (dd, 6H, $^3J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $\text{pTol-H}_{\text{ortho}}$), 7.42 – 7.37 (m, 4H, OPh-H), 7.10 – 7.01 (m, 4H, OPh-H), 6.85 – 6.77 (m, 8H, $\text{pTol-H}_{\text{meta}}$, OPh-H $_{\text{para}}$), 1.89 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.5 MHz): δ [ppm] = 155.2 (s, OPh-C $_{\text{ipso}}$), 141.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\text{pTol-C}_{\text{para}}$), 132.6 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz, $^4J_{\text{PC}} = 1.0$ Hz, $\text{pTol-C}_{\text{ortho}}$), 129.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.9$ Hz, $\text{pTol-C}_{\text{meta}}$), 129.1 (s, OPh-C $_{\text{meta}}$), 129.0 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 106.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, $\text{pTol-C}_{\text{ipso}}$), 121.9 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, OPh-C $_{\text{para}}$), 121.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz, OPh-C $_{\text{ortho}}$), 21.0 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, CH_3). EA: Berechnet (%): C 74.01, H 5.83, N 2.62. Gefunden (%): C 72.11, H 6.29, N 2.88.

9.4.5.3.1 Umsetzung von **19c** mit Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **19c** in 0.6 mL C_6D_6 mit einer Spatelspitze Selen versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 162.0 MHz): **69c** (83 %).

9.4.5.3.2 Umsetzung von **19c** mit Selen

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **19b** in 0.6 mL THF mit einer Spatelspitze Selen versetzt und nach 10h NMR-spektroskopisch untersucht. Nach zwei Wochen werden schließlich farblose Einkristalle von **71c** erhalten, welche für eine Einkristallstrukturbestimmung tauglich sind. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **71c** (74 %), **19b** (18 %). ^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 51.5 MHz): δ [ppm] = -134.5 (d, $^1J_{\text{SeP}} = 917.9$ Hz).

9.4.6 Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Aminen – Synthesen von $R_3PNP(Cl)(NR_2)$ und $R_3PNP(NR_2)_2$

9.4.6.1 Umsetzung von $Ph_3PNP(Cl)_2$ mit Diethylamin (1:2)

661 mg (1.7 mmol) **3a** werden in 8 mL THF gelöst und mit 495 mg (3.5 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 364 mg (3.5 mmol) Diethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in Toluol aufgenommen. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol, 161.8 MHz): **27a** (80 %).

9.4.6.2 Umsetzung von $Ph_3PNP(Cl)_2$ mit Diethylamin (1:5)

378 mg (1.0 mmol) **3a** werden in 7 mL Toluol gelöst und mit 607 mg (6.0 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 366 mg (5.0 mmol) Diethylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol, 161.8 MHz): **31a** (71 %), **35** (18 %), **27a** (6 %).

9.4.6.3 Umsetzung von $Ph_3PNP(Cl)_2$ mit Diphenylamin (1:2)

433 mg (1.1 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 232 mg (2.3 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 388 mg (2.3 mmol) Diphenylamin in 8 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol, 162.0 MHz): **28a** (62 %), **32a** (38 %).

9.4.6.4 Umsetzung von $Ph_3PNP(Cl)_2$ mit Diphenylamin (1:5)

411 mg (1.1 mmol) **3a** werden in 8 mL Toluol gelöst und mit 810 mg (8.0 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend wird bei 0°C eine Lösung von 898 mg (5.5 mmol) Diphenylamin in 8 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **32a** (100 %).

9.4.6.5 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit *N*-Methylanilin (1:5)

371 mg (1.0 mmol) **3a** werden in 7 mL Toluol gelöst und mit 810 mg (8.0 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 898 mg (5.5 mmol) *N*-Methylanilin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 109.4 MHz): **33a** (100 %).

9.4.6.6 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit Dibenzylamin (1:2)

378 mg (1.2 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 233 mg (2.0 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 394 mg (2.0 mmol) Dibenzylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 109.4 MHz): **34a** (35 %), **29a** (33 %), **36** (32 %).

9.4.6.7 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit Dibenzylamin (1:6)

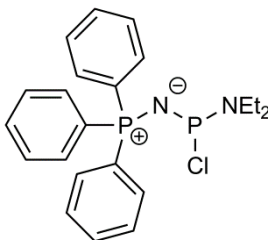
416 mg (1.1 mmol) **3a** werden in 15 mL Toluol gelöst und mit 729 mg (7.2 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 944 mg (6.0 mmol) Dibenzylamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbe Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 161.8 MHz): **34a** (73 %), **36** (27 %).

9.4.6.8 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (1:3)

615 mg (1.6 mmol) **3a** werden in 12 mL Toluol gelöst und mit 1.16 mg (8.0 mmol) Triethylamin versetzt. Anschließend werden bei 0°C 692 mg (4.9 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert und die überstehende klare, gelbliche Lösung in einen Schlenkkolben dekantiert. Der weiße Niederschlag wird verworfen. ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, 109.4 MHz): **30a** (100 %).

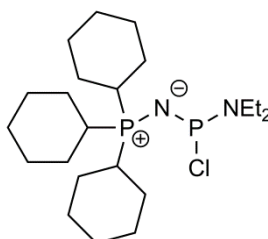
9.4.7 Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit Triaminophosphanen – Synthesen von $R_3PNP(Cl)(NR_2)$

9.4.7.1 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiethylaminochlorphosphan (27a)



Zu einer Lösung aus 982 mg (2.6 mmol) **3a** in 7 mL THF werden bei 0°C langsam 1.29 g (5.2 mg) Tris(diethylamino)phosphan zugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt über Nacht. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Überschüssiges $P(NEt_2)_3$ und $(Et_2N)_2PCl$ werden abdestilliert (1×10^{-3} mbar, 40°C). Der Rückstand wird schließlich im Vakuum getrocknet. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 182.8 (d, $^2J_{PP} = 77.2$ Hz, $P(Cl)NEt_2$), 14.3 (d, $^2J_{PP} = 77.2$ Hz, PPh_3). 1H -NMR (C_6D_6 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.78 – 7.71 (m, 6H, C_6H_5), 7.12 – 7.03 (m, 9H, C_6H_5), 3.50 – 3.39 (m, 4H, CH_2), 1.19 (t, 6H, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 132.8 (d, $^2J_{PC} = 10.6$ Hz, Ph- C_{ortho}), 132.1 (d, $^4J_{PC} = 2.9$ Hz, Ph- C_{para}), 130.5 (d, $^1J_{PC} = 103.8$ Hz, Ph- C_{ipso}), 128.6 (d, $^3J_{PC} = 12.5$ Hz, Ph- C_{meta}), 40.0 (d, $^2J_{PC} = 13.6$ Hz, CH_2), 14.4 (d, $^3J_{PC} = 7.7$ Hz, CH_3).

9.4.7.2 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiethylaminochlorphosphan (27b)



Zu einer Lösung von 395 mg (1.0 mmol) **3b** in 18 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 493 mg (2.0 mmol) Tris(diethylamino)phosphan zugetropft. Es wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Überschüssiges $P(NEt_2)_3$ und $(Et_2N)_2PCl$ werden abdestilliert (1×10^{-3} mbar, 40°C). Der farblose Rückstand wird schließlich aus Toluol umkristallisiert. Es werden 207 mg (0.5 mmol, 48 %) **27b** in Form farbloser Kristalle erhalten. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 189.0 (d, $^2J_{PP} = 30.8$ Hz, σ^3 -P), 33.6 (d, $^2J_{PP} = 30.8$ Hz, σ^4 -P). 1H -NMR (C_6D_6 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 3.45 (dq, 4H, $^3J_{PH} = 10.1$ Hz, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 4H, CH_2),

2.13 – 1.88 (m, 9H, C₆H₁₁), 1.68 – 1.35 (m, 18H, C₆H₁₁), 1.23 (t, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH₃), 1.14 – 1.02 (m, 6H, C₆H₁₁). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] = 39.2 (bs, CH₂), 35.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.4$ Hz, Cy-C_{ipso}), 26.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz, Cy-C_{meta}), 26.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, Cy-C_{ortho}), 26.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, Cy-C_{para}), 14.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, CH₃). MS (DCI⁺): m/z (I_{rel}) = 433.5 (3) [M + H]⁺, 399.5 (3) [C₂₂H₄₄N₂P₂]⁺. MS (FAB⁺): m/z = 397.6 (8) [C₂₂H₄₃N₂P₂]⁺. EA: Berechnet (%): C 61.03, H 10.01, N 6.47. Gefunden (%): C 60.07, H 10.05, N 6.47.

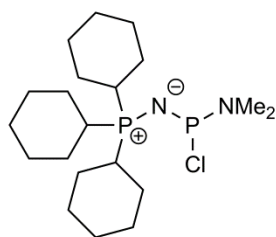
9.4.7.2.1 Umsetzung von 27b mit elementarem Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **27b** in 0.6 mL Toluol mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): **53b** (84 %).

9.4.7.2.2 Umsetzung von 27b mit TMS-Triflat

Zu einer Lösung von 510 mg (1.3 mmol) **3b** in 18 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 313 mg (1.3 mmol) Tris(diethylamino)phosphan zugetropft und über Nacht gerührt. Anschließend werden 286 mg (1.3 mmol) Trimethylsilyltriflat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird erneut über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel und flüchtige Nebenprodukte werden im Vakuum entfernt und der gelbe, ölige Rückstand in Toluol gelöst. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **56b** (71 %), (Et₂N)₂PCl (10 %, δ [ppm] = 153.4 (s)).

9.4.7.3 Synthese von Tricyclohexylimiophosphoranyldimethylaminochlorphosphan (**52b**)



Zu einer Lösung von 480 mg (1.2 mmol) **3b** in 15 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 198 mg (1.2 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan zugetropft. Es wird über Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der farblose, feste Rückstand wird schließlich aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält 294 mg (0.7 mmol, 61 %) **52b** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 162.0 MHz): δ [ppm] = 187.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.2$ Hz, σ^3 -P), 33.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.2$ Hz, σ^4 -P). MS (DEI⁺): m/z (I_{rel}) = 404.7 (43) [M]⁺, 369.6 (100) [M – Cl]⁺. EA: Berechnet (%): C 59.32, H 9.71, N 6.92. Gefunden (%): C 58.10, H 10.33, N 6.51.

9.4.7.3.1 Umsetzung von **52b** mit elementarem Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **52b** in 0.6 mL Toluol mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **54b** (92 %).

9.4.7.3.2 Umsetzung von **52b** mit elementarem Selen

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **52b** in 0.6 mL Toluol mit einer Spatelspitze Selen versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 109.4 MHz): **55b** (79 %), **52b** (16 %).

9.4.8 Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphate mit Kohlenstoffnukleophilen

9.4.8.1 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCL}_2$ mit Cyclohexylmagnesiumchlorid

Es werden 138 mg (5.7 mmol) Magnesium-Späne in 10 mL Diethylether vorgelegt und 609 mg (5.2 mmol) Cyclohexylchlorid langsam, über einen Zeitraum von zehn Minuten, über eine Spritze zugegeben. Zur Aktivierung werden schließlich 0.8 mL Dibromethan zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu sieden beginnt. Das Gemisch wird weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Grignard-Reagenz bei -78°C langsam zu einer Lösung von 974 mg (2.6 mmol) **3a** in 10 mL THF getropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **39** (93 %).

9.4.8.2 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNPCL}_2$ mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid

Es werden 267 mg (11.0 mmol) Magnesium-Späne in 6 mL THF vorgelegt und 926 mg (10.0 mmol) *tert*-Butylchlorid langsam, über einen Zeitraum von zehn Minuten, über eine Spritze zugegeben. Zur Aktivierung werden schließlich 0.8 mL Dibromethan zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu sieden beginnt. Das Gemisch wird weitere drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Grignard-Reagenz in einen neuen Schlenkkolben überführt, Reste an Magnesium werden verworfen. Zu diesem Reaktionsgemisch wird bei -78°C langsam eine Lösung von 1.89 g (5.0 mmol) **3a** in 10 mL THF getropft. Anschließend wird eine Stunde bei -78°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **40** (69 %), **41** (19 %).

9.4.8.3 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid

Es werden 321 mg (13.2 mmol) Magnesium-Späne in 6 mL THF vorgelegt und 1.11 g (12.0 mmol) *tert*-Butylchlorid langsam, über einen Zeitraum von zehn Minuten, über eine Spritze zugegeben. Zur Aktivierung werden schließlich 0.8 mL Dibromethan zuge tropft, wobei das Reaktionsgemisch zu sieden beginnt. Das Gemisch wird weitere 3h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Grignard-Reagenz bei -78°C langsam zu einer Lösung von 1.89 g (5.0 mmol) **3a** in 10 mL THF getropft, eine Stunde bei -78°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **42** (100 %).

9.4.8.4 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 2,4,6-Trimethylphenylmagnesiumbromid

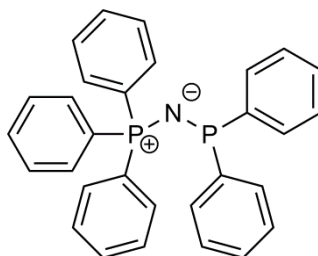
Es werden 323 mg (13.3 mmol) Magnesium-Späne in 10 mL THF vorgelegt und 2.45 g (12.3 mmol) 2,4,6-Trimethylphenylmagnesiumbromid langsam, über einen Zeitraum von zehn Minuten, über eine Spritze zugegeben. Zur Aktivierung werden schließlich 0.9 mL Dibromethan zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu sieden beginnt. Das Gemisch wird weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Grignard-Reagenz bei -78°C langsam zu einer Lösung von 2.14 g (5.7 mmol) **3a** in 10 mL THF getropft, eine Stunde bei -78°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **43a** (91 %).

9.4.8.5 Umsetzung von Ph₃PNPCL₂ mit 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenylmagnesiumbromid

Es werden 267 mg (11.0 mmol) Magnesium-Späne in 6 mL THF vorgelegt und 3.25 g (11.5 mmol) 2,4,6-Tri-*iso*-propylphenylmagnesiumbromid langsam, über einen Zeitraum von zehn Minuten, über eine Spritze zugegeben. Zur Aktivierung werden schließlich 0.8 mL Dibromethan zugetropft, wobei das Reaktionsgemisch zu sieden beginnt. Das Gemisch wird weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Grignard-Reagenz bei -78°C langsam zu einer Lösung von 1.89 g (5.0 mmol) **3a** in 10 mL THF getropft, eine Stunde bei -78°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **44a** (100 %).

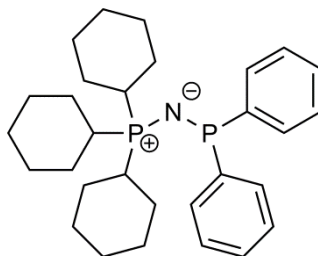
9.4.9 Reaktionen von $R_3PNSiMe_3$ mit Chlorphosphanen – Synthesen von R_3PNPR_2

9.4.9.1 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenylphosphan (72a)



Zu einer Lösung von 1.66 g (4.7 mmol) **1a** in 10 mL THF wird bei 0°C langsam eine Lösung von 1.05 g (4.7 mmol) Diphenylchlorphosphan in 5 mL THF zugegeben und für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 1.51 g (3.3 mmol, 69 %) **72a** als farblosen Feststoff. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 40.9 (d, $^2J_{PP}$ = 102.3 Hz, \underline{PPh}_2), 17.1 (d, $^2J_{PP}$ = 102.3 Hz, \underline{PPh}_3). 1H -NMR (C_6D_6 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 8.04 – 7.98 (m, 5H, C_6H_5), 7.71 – 7.65 (m, 5H, C_6H_5), 7.21 – 7.13 (m, 5H, C_6H_5), 6.99 – 6.90 (m, 10H, C_6H_5).

9.4.9.2 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenylphosphan (72b)

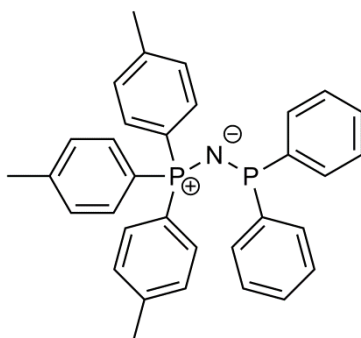


Zu einer Lösung von 1.79 g (4.9 mmol) **1b** in 7 mL THF wird bei 0°C langsam eine Lösung von 1.07 g (4.9 mmol) Diphenylchlorphosphan in 6 mL THF zugetropft. Nach 15 Minuten Rühren bei 0°C und 15 Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 1.49 g (3.1 mmol, 64 %) **72b** in Form farbloser Kristalle. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 40.0 (d, $^2J_{PP}$ = 77.5 Hz, \underline{PPh}_2), 34.9 (d, $^2J_{PP}$ = 77.5 Hz, \underline{PCy}_3). 1H -NMR (C_6D_6 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 8.16 – 7.97 (m, 4H, Ph-H), 7.33 – 7.19 (m, 4H, Ph-H), 7.11 – 6.98 (m, 2H, Ph-H_{para}), 2.12 – 1.79 (m, 9H, Cy-H), 1.72 – 1.25 (m, 15H, Cy-H), 1.18 – 0.88 (m, 9H, Cy-H). MS (DEI+): m/z (I_{rel}) = 479.4 (32) $[M]^+$, 397.3 (61) $[M - Cy]^+$. EA: Berechnet (%): C 75.13, H 9.04, N 2.92. Gefunden (%): C 73.58, H 9.52, N 2.49.

9.4.9.2.1 Umsetzung von **72b** mit Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **72b** in 0.6 mL C₆D₆ mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. Die Lösung besteht aus NMR-reinen **74b**. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 41.3 (d, ²J_{PP} = 6.7 Hz, P(S)Ph₂), 38.2 (d, ²J_{PP} = 6.7 Hz, PCy₃). ¹H-NMR (C₆D₆, 399.8 MHz): δ [ppm] = 8.44 – 8.35 (m, 4H, Phenyl-H), 7.12 – 7.06 (m, 4H, Phenyl-H), 7.01 – 6.95 (m, 2H, Phenyl-H_{para}), 2.29 – 2.15 (m, 3H, Cy-H), 1.94 – 1.81 (m, 6H, Cy-H), 1.61 – 1.49 (m, 6H, Cy-H), 1.49 – 1.39 (m, 3H, Cy-H), 1.38 – 1.24 (m, 6H, Cy-H), 1.12 – 0.97 (m, 6H, Cy-H), 0.94 – 0.79 (m, 3H, Cy-H). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.5 MHz): δ [ppm] = 143.8 (dd, ¹J_{PC} = 108.1 Hz, ³J_{PC} = 5.0 Hz, Ph-C_{ipso}), 131.2 (d, ²J_{PC} = 10.8 Hz, Ph-C_{ortho}), 129.2 (d, ⁴J_{PC} = 3.1 Hz, Ph-C_{para}), 127.5 (d, ³J_{PC} = 12.5 Hz, Ph-C_{meta}), 35.1 (dd, ¹J_{PC} = 59.9 Hz, ³J_{PC} = 2.6 Hz, Cy-C_{ipso}), 27.1 (d, ²J_{PC} = 2.9 Hz, Cy-C_{ortho}), 26.7 (d, ³J_{PC} = 12.5 Hz, Cy-C_{meta}), 26.0 (d, ⁴J_{PC} = 1.4 Hz, Cy-C_{para}).

9.4.9.3 Synthese von Tri-*para*-tolyliminophosphoranyldiphenylphosphan (**72c**)



Zu einer Lösung von 710 mg (1.8 mmol) **1c** in 5 mL THF wird bei 0°C langsam eine Lösung von 400 mg (1.8 mmol) Chlordiphenylphosphan in 4 mL THF zugetropft. Nach 20 Minuten Rühren bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 740 mg (1.5 mmol, 81 %) **72c** in Form farbloser Kristalle. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 40.9 (d, ²J_{PP} = 105.6 Hz, PPh₂), 17.9 (d, ²J_{PP} = 105.6 Hz, P*p*Tol₃). ¹H-NMR (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 8.15 – 8.05 (m, 4H, Phenyl-H), 7.76 – 7.66 (m, 6H, *p*Tol-H), 7.27 – 7.17 (m, 4H, Phenyl-H), 7.11 – 7.03 (m, 2H, Phenyl-H_{para}), 6.87 – 6.78 (m, 6H, *p*Tol-H), 1.92 (s, 9H, CH₃). MS (DEI+): *m/z* (I_{rel}) = 503.3 (100) [M]⁺, 426.3 (30) [M – Ph]⁺, 412.3 (9) [M – Tol]⁺. EA: Berechnet (%): C 78.71, H 6.21, N 2.78. Gefunden (%): C 76.95, H 6.09, N 2.91.

9.4.9.3.1 Umsetzung von **72c** mit Schwefel

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **72c** in 0.6 mL C₆D₆ mit einer Spatelspitze Schwefel versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 162.0 MHz): **74c** (80 %).

9.4.9.3.2 Umsetzung von **72c** mit Selen

In einem ausgeheizten NMR-Rohr wird unter Argon-Atmosphäre eine Lösung von **72c** in 0.6 mL C₆D₆ mit einer Spatelspitze Selen versetzt und nach zehn Stunden NMR-spektroskopisch untersucht. Nach vier Wochen werden schließlich farblose Einkristalle von **75c** erhalten, welche für eine Einkristallstrukturbestimmung tauglich sind. ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 35.7 (d, ²J_{PP} = 3.5 Hz, P(Se)Ph₂), 17.3 (d, ²J_{PP} = 3.5 Hz, P*p*Tol₃). ¹H-NMR (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 8.50 – 8.38 (m, 4H, Phenyl-H), 7.89 – 7.77 (m, 6H, *p*Tol-H), 7.11 – 7.02 (m, 4H, Phenyl-H), 7.01 – 6.93 (m, 2H, Phenyl-H_{para}), 6.87 – 6.78 (m, 6H, *p*Tol-H), 1.91 (s, 9H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 100.5 MHz): δ [ppm] = 142.8 (dd, ¹J_{PC} = 96.5 Hz, ³J_{PC} = 6.0 Hz, Ph-C_{ipso}), 142.2 (d, ⁴J_{PC} = 2.9 Hz, *p*Tol-C_{para}), 133.2 (d, ²J_{PC} = 11.0 Hz, *p*Tol-C_{ortho}), 131.3 (d, ²J_{PC} = 11.4 Hz, Ph-C_{ortho}), 129.3 (d, ⁴J_{PC} = 3.1 Hz, Ph-C_{para}), 129.1 (d, ³J_{PC} = 13.2 Hz, *p*Tol-C_{meta}), 127.8 (dd, ¹J_{PC} = 107.4 Hz, ³J_{PC} = 3.1 Hz, *p*Tol-C_{ipso}), 21.0 (d, ⁵J_{PC} = 1.3 Hz, CH₃). ⁷⁷Se-NMR (C₆D₆, 51.5 MHz): δ [ppm] = -132.9 (d, ¹J_{SeP} = 727.1 Hz).

9.4.9.4 Umsetzung von Cy₃PNSiMe₃ mit *i*Pr₂PCl

Zu einer Lösung von 470 mg (1.3 mmol) **1b** in 5 mL THF wird langsam eine Lösung von 195 mg (1.3 mmol) Chlordiisopropylphosphan in 4 mL THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P{¹H}-NMR (THF, 109.4 MHz): **73b** (43 %), **1b** (26 %), **76** (12 %), *i*Pr₂PCl (12 %, δ [ppm] = 135.2 (s)).

9.4.10 Reaktion der Iminophosphoranyldichlorphosphane mit GaCl₃

9.4.10.1 Umsetzung von Cy₃PNPCL₂ mit GaCl₃ (1:0.5)

Zu einer Lösung von 543 mg (1.4 mmol) **3b** in 4 mL Dichlormethan werden bei 0°C langsam 123 mg (0.7 mmol) GaCl₃ in 4 mL CH₂Cl₂ zugegeben. Die leicht gelbliche Lösung wird 30 Minuten bei 0°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂, 109.4 MHz): **46** (40 %), **47** (5 %), PCl₃ (4 %, δ [ppm] = 220.2 (s)).

9.4.10.2 Umsetzung von Cy₃PNPCL₂ mit GaCl₃ (1:1)

Zu einer Lösung von 410 mg (1.0 mmol) **3b** in 3 mL Dichlormethan werden bei 0°C langsam 182 mg (1.0 mmol) GaCl₃ in 5 mL CH₂Cl₂ zugegeben. Die klare Lösung wird

30 Minuten bei 0°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 109.4 MHz): **48** (44 %), **50** (31 %), **51** (4 %), PCl_3 (13 %, δ [ppm] = 220.2 (s)).

9.4.10.3 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ mit GaCl_3 (1:2)

Zu einer Lösung von 403 mg (1.0 mmol) **3b** in 3 mL Dichlormethan werden bei 0°C langsam 352 mg (2.0 mmol) GaCl_3 in 4 mL CH_2Cl_2 zugegeben. Die klare gelbe Lösung wird 30 Minuten bei 0°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 109.4 MHz): **46** (46 %), **51** (23 %), **48** (15 %), PCl_3 (7 %, δ [ppm] = 220.2 (s)).

9.4.10.4 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPCl}_2$ mit GaCl_3 (1:4)

Zu einer Lösung von 289 mg (0.7 mmol) **3b** in 4 mL Dichlormethan werden bei 0°C langsam 517 mg (2.9 mmol) GaCl_3 in 6 mL CH_2Cl_2 zugegeben. Die leicht orange Lösung wird 30 Minuten bei 0°C und schließlich über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 109.4 MHz): **50** (59 %).

9.4.11 Reaktion von $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-yliden-methyldichlorphosphan

9.4.11.1 Umsetzung von $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan (1:1)

Zu einer Lösung von 220 mg (0.8 mmol) **57** in 3 mL THF werden bei 0°C langsam 296 mg (0.8 mmol) **1b** in 6 mL THF gegeben. Die orange Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 109.4 MHz): **58A** (64 %), **58B** (9 %), **3b** (15 %).

9.4.11.2 Umsetzung von $\text{R}_3\text{PNSiMe}_3$ mit 1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyldichlorphosphan (1:2)

Zu einer Lösung von 378 mg (1.4 mmol) **57** in 3 mL THF werden bei 0°C langsam 1.02 g (2.8 mmol) **1b** in 6 mL THF gegeben. Die orange Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 162.0 MHz): **58A** (37 %), **58B** (4 %), **1b** (21 %).

9.4.12 Reaktionen von $R_3PNSiMe_3$ mit Ylidyldichlorphosphanen

9.4.12.1 Umsetzung von $Ph_3PNSiMe_3$ mit $Ph_3PC(Ph)PCl_2$

556 mg (1.25 mmol) $Ph_3PC(Ph)PCl_2$ werden in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und langsam zu einer Lösung aus 437 mg (1.25 mmol) **1a** in 3 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die klare, gelbe Lösung wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 162.0 MHz): *E*-**60** (29 %), *Z*-**60** (27 %), **62** (11 %, δ [ppm] = 291.1 (t), 25.2 (d), $^2J_{PP}$ = 165.0 Hz).

9.4.12.2 Umsetzung von $Cy_3PNSiMe_3$ mit $Ph_3PC(3-MePh)PCl_2$

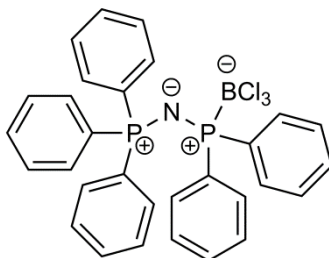
511 mg (1.13 mmol) $Ph_3PC(3-MePh)PCl_2$ werden in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und langsam zu einer Lösung aus 415 mg (1.13 mmol) **1b** in 5 mL CH_2Cl_2 gegeben. Die klare, grüne Lösung wird anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 162.0 MHz): *E*-**61** (35 %), *Z*-**61** (33 %), **63** (1 %, δ [ppm] = 291.9 (t), 25.4 (d), $^2J_{PP}$ = 165.4 Hz).

9.4.13 Reaktion der Iminophosphoranylphosphane mit Elektrophilen

9.4.13.1 Umsetzung von Cy_3PNPh_2 mit Ph_2PCl

Zu einer Lösung von 526 mg (1.4 mmol) **72b** in 6 mL THF wird langsam eine Lösung von 316 mg (1.4 mmol) Chlordiphenylphosphan in 4 mL THF zugetropft. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird nach einer Zentrifugation abgetrennt, im Hochvakuum getrocknet und anschließend in 2 mL Dichlormethan gelöst. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 162.0 MHz): **78b** (91 %).

9.4.13.2 Umsetzung von Ph_3PNPh_2 mit BCl_3 – Synthese von **80**

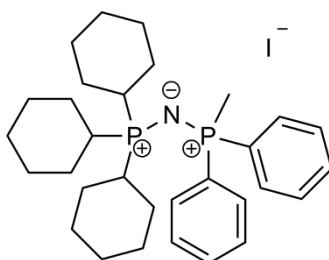


1.2 mL einer einmolaren Lösung von BCl_3 (1.2 mmol) in Toluol werden in 3 mL Toluol gelöst und langsam bei 0°C zu einer Lösung von 535 mg (1.2 mmol) Ph_3PNPh_2 in 6 mL Toluol zugetropft. Dabei färbt sich die Lösung kurz rosa, bevor die Farbe zu gelb umschlägt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dabei entsteht ein bräunlicher, öliges Niederschlag. Der Überstand wird abgenommen und das

restliche Lösungsmittel aus dem Rückstand im Vakuum entfernt. Das weiße Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält schließlich **80** in Form farbloser Nadeln. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 17.2 (q, $^1J_{\text{PB}} = 195.2$ Hz, PBCl_3), 15.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4.8$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (C_6D_6 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 8.08 – 7.97 (m, 4H, Phenyl-H), 7.68 – 7.54 (m, 6H, Phenyl-H), 7.02 – 6.84 (m, 15H, Phenyl-H). ^{11}B -NMR (C_6D_6 , 86.7 MHz): δ [ppm] = 3.7 (d, $^1J_{\text{PB}} = 195.2$ Hz, PBCl_3). EA: Berechnet (%): C 61.27, H 4.35, N 2.42. Gefunden (%): C 61.80, H 4.35, N 2.56.

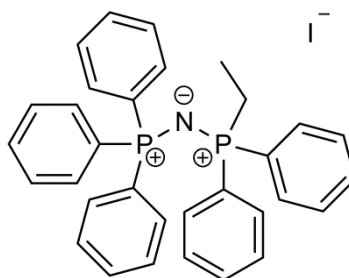
9.4.14 PNP-Salze

9.4.14.1 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranyldiphenylmethylphosphoniumiodid (**81b**)



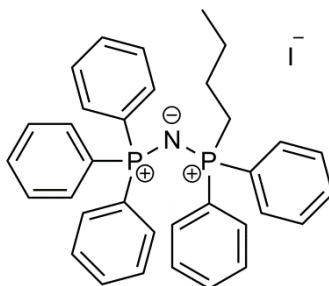
Zu einer Lösung von 410 mg (0.9 mmol) **72b** in 4 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 166 mg (1.2 mmol) Methyljodid in 4 mL Toluol zugegeben. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der farblose Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 484 mg (0.8 mmol, 91 %) **81b** als weißen Feststoff. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 42.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 2.8$ Hz, PCy_3), 15.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 2.8$ Hz, $\text{P}(\text{Me})\text{Ph}_2$). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.75 – 7.53 (m, 10H, PPh_3), 2.34 (d, 3H, $^2J_{\text{PH}} = 12.6$ Hz, PCH_3), 2.06 – 1.61 (m, 18H, PCy_3), 1.44 – 1.00 (m, 15H, PCy_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 130.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 130.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 108.7$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 35.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.4$ Hz, PCy_3 , C_{ipso}), 26.6 (s, PCy_3), 26.6 (d, $J_{\text{PC}} = 16.0$ Hz, PCy_3), 25.7 (d, PCy_3 , C_{para}), 17.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 72.1$ Hz, PCH_3). MS (FAB+): m/z (I_{rel}) = 494.5 (100) $[\text{M}]^+$. MS (FAB-): m/z = 127.2 $[\text{I}]^-$. EA: Berechnet (%): C 59.90, H 7.46, N 2.25. Gefunden (%): C 58.42, H 7.40, N 2.18.

9.4.14.2 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethylphosphonium-iodid (**82a**)



Zu einer Lösung von 410 mg (0.9 mmol) **72a** in 5 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 139 mg (0.9 mmol) Ethyliodid in 4 mL Toluol zugegeben. Es bildet sich nach kurzer Zeit ein weiß-gelblicher Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der weiße Niederschlag aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 395 mg (0.6 mmol, 72 %) **82a** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 29.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.6$ Hz, $\text{P}(\text{Et})\text{Ph}_2$), 20.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.6$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.70 – 7.39 (m, 25H, Ph-H), 2.61 (dq, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 11.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$), 1.08 (dt, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 19.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 133.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, PPh_3 , C_{para}), 133.5 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, PPh_3 , C_{ortho}), 131.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 129.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, PPh_3 , C_{meta}), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 127.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 107.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, PPh_3 , C_{ipso}), 126.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 102.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 22.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 71.0$ Hz, $\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$), 6.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_3}$). MS (FAB+): m/z (I_{rel}) = 490.4 (100) $[\text{M}]^+$. MS (FAB-): m/z = 127.2 $[\text{I}]^-$. EA: Berechnet (%): C 62.25, H 4.90, N 2.27. Gefunden (%): C 63.77, H 5.01, N 2.09.

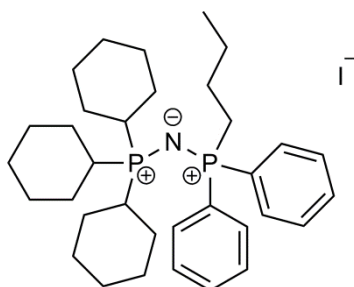
9.4.14.3 Synthese von Triphenyliminophosphoranylbutyldiphenylphosphonium-iodid (**83a**)



Zu einer Lösung von 210 mg (0.5 mmol) **72a** in 4 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 84 mg (0.5 mmol) Butyliodid in 4 mL Toluol zugegeben. Es bildet sich nach kurzer Zeit ein weiß-gelber Niederschlag. Zur Vervollständigung der

Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der farblose Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 238 mg (0.4 mmol, 81 %) **83a** als farblosen Feststoff. Kristalle von **83a** werden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Produkt-THF-Lösung erhalten. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 27.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.4$ Hz, $\text{P}(\text{nBu})\text{Ph}_2$), 20.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.4$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.75 – 7.36 (m, 25H, PPh_3 , PPh_2), 2.48 (m, 2H, nBu-H), 1.33 (m, 4H, nBu-H), 0.74 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 133.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PPh_3 , C_{para}), 133.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, PPh_3 , C_{ortho}), 131.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 129.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, PPh_3 , C_{meta}), 129.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 127.2 ($^1J_{\text{PC}} = 107.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, PPh_3 , C_{ipso}), 127.2 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 102.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 28.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 69.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 23.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 23.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 30.2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 13.7 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). MS (FAB+): m/z (I_{rel}) = 518.4 (100) $[\text{M}]^+$. MS (FAB-): m/z = 127.2 $[\text{I}]^-$. EA: Berechnet (%): C 63.26, H 5.31, N 2.17. Gefunden (%): C 60.49, H 5.29, N 1.98.

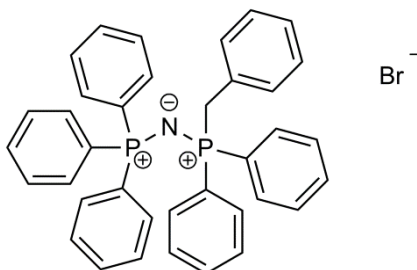
9.4.14.4 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranylbutyldiphenylphosphoniumiodid (**83b**)



Zu einer Lösung von 218 mg (0.5 mmol) **72b** in 5 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 85 mg (0.5 mmol) Butyliodid in 3 mL Toluol zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der farblose Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 260 mg (0.4 mmol, 86 %) **83b** als farblosen Feststoff. Kristalle von **83b** werden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Produkt-THF-Lösung erhalten. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 41.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4.0$ Hz, PCy_3), 19.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 4.0$ Hz, $\text{P}(\text{nBu})\text{Ph}_2$). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.75 – 7.56 (m, 10H, Ph-H), 2.71 – 2.54 (m, 2H, nBu-H), 1.98 – 1.69 (m, 17H), 1.53 – 1.12 (m, 20H), 0.86 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 133.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 131.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 129.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 128.8 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 102.8$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 1.4$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 35.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.2$ Hz, PCy_3 , C_{ipso}), 29.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 73.5$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 26.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, PCy_3 , C_{meta}), 26.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, PCy_3 , C_{ortho}),

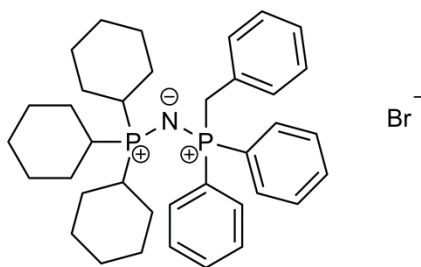
25.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, PCY_3 , C_{para}), 23.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.9$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 23.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 28.6$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 13.8 (s, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). **MS** (FAB+): m/z (I_{rel}) = 536.7 (100) $[\text{M}]^+$. **MS** (FAB-): $m/z = 127.1$ $[\text{I}]^-$. **EA**: Berechnet (%): C 61.53, H 7.90, N 2.11. Gefunden (%): C 60.72, H 7.25, N 2.11.

9.4.14.5 Synthese von Triphenyliminophosphoranylbenzoldiphenylphosphonium-bromid (**84a**)



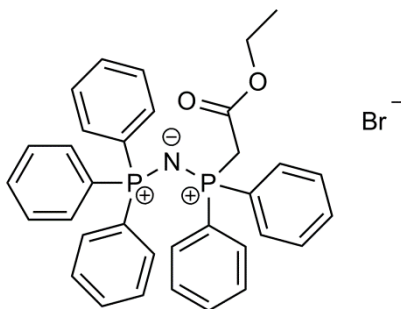
Zu einer Lösung von 265 mg (0.6 mmol) **72a** in 4 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 98 mg (0.6 mmol) Benzylbromid in 4 mL Toluol zugegeben. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der weiße Niederschlag aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 305 mg (0.5 mmol, 84 %) **84a** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 161.8 MHz): δ [ppm] = 23.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.2$ Hz, $\text{P}(\text{Bn})\text{Ph}_2$), 20.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.2$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (CDCl_3 , 399.8 MHz): δ [ppm] = 7.67 – 7.52 (m, 9H, Ph-H), 7.50 – 7.38 (m, 10H, Ph-H), 7.35 – 7.26 (m, 6H, Ph-H), 7.20 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, Benzyl- H_{para}), 7.08 – 7.02 (m, 2H, Benzyl-H), 6.71 – 6.65 (m, 2H, Benzyl-H), 4.12 (d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 12.7$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.5 MHz): δ [ppm] = 133.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PPh_3 , C_{para}), 133.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, PPh_3 , C_{ortho}), 131.9 ($^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 130.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, C_{ipso}), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, PPh_3 , C_{meta}), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 128.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, C_{ortho}), 128.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, C_{meta}), 127.8 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$, C_{para}), 127.3 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 107.5$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, PPh_3 , C_{ipso}), 126.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 101.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 37.42 (d, $^1J_{\text{PC}} = 68.3$, $\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ph}$). **MS** (FAB+): m/z (I_{rel}) = 552.6 (100) $[\text{M}]^+$. **MS** (FAB-): $m/z = 79.0$ $[\text{Br}]^-$. **EA**: Berechnet (%): C 69.54, H 5.24, N 4.16. Gefunden (%): C 68.24, H 5.24, N 3.94.

9.4.14.6 Synthese von Tricyclohexyliminophosphoranylbenzylidiphenylphosphoniumbromid (**84b**)



Zu einer Lösung von 330 mg (0.7 mmol) **72b** in 4 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 118 mg (0.7 mmol) Benzylbromid in 4 mL Toluol zugegeben. Nach etwa 20 Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der weiße Niederschlag aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 282 mg (0.4 mmol, 63 %) **84b** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 41.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 5.2$ Hz, PCy_3), 17.2 ($^2J_{\text{PP}} = 5.2$ Hz, $\text{P}(\text{Bn})\text{Ph}_2$). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.75 – 7.52 (m, 15H, PPh_3), 7.18 – 7.02 (m, 3H, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$), 6.84 – 6.70 (m, 2H, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$), 4.18 (d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 13.0$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$), 1.88 – 1.48 (m, 18H, PCy_3), 1.29 – 0.96 (m, 15H, PCy_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 133.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 130.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$, C_{ipso}), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 129.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$, C_{ortho}), 128.5 d, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$, C_{meta}), 128.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 102.3$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 127.6 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$, C_{para}), 38.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 72.1$, $\text{P-CH}_2\text{-Ph}$), 35.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.4$ Hz, PCy_3 , C_{ipso}), 26.7 (d, PCy_3 , $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, PCy_3 , C_{ortho}), 26.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, PCy_3 , C_{meta}), 25.7 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, PCy_3 , C_{para}). MS (FAB+): m/z (I_{rel}) = 570.5 (100) $[\text{M}]^+$. MS (FAB-): m/z = 79.0 $[\text{Br}]^-$. EA: Berechnet (%): C 67.72, H 7.72, N 4.05. Gefunden (%): C 67.64, H 8.05, N 3.90.

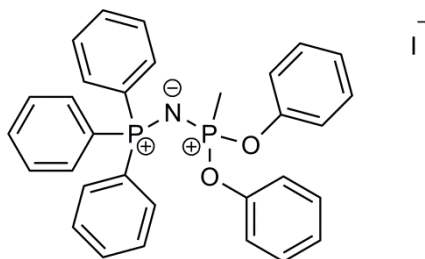
9.4.14.7 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenylethylacetylphosphoniumbromid (**85a**)



Zu einer Lösung von 315 mg (0.7 mmol) **72a** in 4 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 151 mg (0.9 mmol) Bromessigsäureethylester in 4 mL Toluol

zugegeben. Es bildet sich sofort ein weißer, zäher Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der farblose Niederschlag im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 568 mg (0.6 mmol, 92 %) **85a** als farblosen Feststoff. Kristalle von **85a** werden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Produkt-THF-Lösung erhalten. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 21.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 6.8$ Hz, P(R)Ph_2), 20.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 6.8$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.74 – 7.37 (m, 25H, PPh_3 , PPh_2), 3.93 (d, 2H, $^2J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$), 3.83 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 0.92 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 164.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$), 133.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PPh_3 , C_{para}), 133.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, PPh_2 , C_{para}), 132.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, PPh_3 , C_{ortho}), 131.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, PPh_2 , C_{ortho}), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, PPh_3 , C_{meta}), 129.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, PPh_2 , C_{meta}), 126.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 107.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, PPh_3 , C_{ipso}), 126.7 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 108.0$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, PPh_2 , C_{ipso}), 62.1 (s, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 37.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 65.8$ Hz, $\text{P-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$), 13.8 (s, $\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$). MS (FAB+): m/z (I_{rel}) = 548.5 (100) $[\text{M}]^+$. MS (FAB-): m/z = 79.0 $[\text{Br}]^-$. EA: Berechnet (%): C 64.98, H 5.13, N 2.23. Gefunden (%): C 64.79, H 5.22, N 2.25.

9.4.14.8 Synthese von Triphenyliminophosphoranyldiphenoxymethylphosphoniumiodid (**86a**)

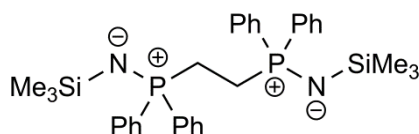


Zu einer Lösung von 458 mg (0.9 mmol) **19a** in 4 mL Toluol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung aus 132 mg (0.9 mmol) Methyljodid in 4 mL Toluol zugegeben. Nach etwa 30 Minuten bildet sich ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der weiße Niederschlag aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 245 mg (0.5 mmol, 52 %) **86a** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 27.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 23.9$ Hz, P(Me)(OPh)_2), 20.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 23.9$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (CDCl_3 , 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.72 – 7.62 (m, 3H, Ph-H), 7.58 – 7.48 (m, 7H, Ph-H), 7.44 – 7.28 (m, 8H, Ph-H), 7.25 – 7.18 (m, 2H, Ph-H), 7.04 – 6.96 (m, 5H, Ph-H), 2.09 (d, $^2J_{\text{PH}} = 16.4$ Hz, P-CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 67.9 MHz): δ [ppm] = 149.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, -OPh , C_{ipso}), 134.3 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, PPh_3 , C_{para}), 132.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, PPh_3 , C_{ortho}), 130.6 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, -OPh , C_{meta}), 129.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.5$ Hz, PPh_3 , C_{meta}), 126.8 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, -OPh , C_{para}), 125.6 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 108.5$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, PPh_3 , C_{ipso}), 120.7

(d, $^3J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, -OPh, C_{ortho}), 14.6 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 137.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, P-CH₃). **MS** (FAB+): m/z (I_{rel}) = 508.5 (100) [M]⁺. **MS** (FAB-): m/z = 127.1 [I]⁻. **EA**: Berechnet (%): C 58.60, H 4.44, N 2.20. Gefunden (%): C 58.56, H 4.52, N 2.19.

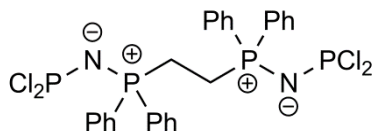
9.4.15 Bisiminophosphorane

9.4.15.1 Synthese von Bis-(N-trimethylsilyliminodiphenylphosphoranyl)ethan (**90**)



Die Synthese erfolgt nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren.^[144] Zu einer Suspension aus 8.73 g (21.9 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphan)ethan in 30 mL Toluol werden 3.03 g (26.3 mmol) Trimethylsilylazid gegeben. Die Reaktionsmischung wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden erneut 3.03 g (26.3 mmol) Trimethylsilylazid zugegeben und für weitere sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird überschüssiges Trimethylsilylazid und das Lösemittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält **90** als weißen Feststoff (11.4 g, 20.0 mmol, 91 %). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 161.8 MHz): δ [ppm] = 2.6 (s). **^1H -NMR** (C₆D₆, 399.8 MHz): δ [ppm] = 7.66 – 7.54 (m, 8 H, Ph-H), 6.98 – 6.89 (m, 12H, Ph-H), 2.55 (m, 4H, CH₂), 0.32 (s, 18H, Si(CH₃)₃). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 100.5 MHz): δ [ppm] = 135.5 (m, $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}| = 98.0$ Hz, Ph-C_{ipso}), 130.9 (m, $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}| = 10.6$ Hz, Ph-C_{ortho/meta}), 130.6 (m, $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}| = 2.6$ Hz, Ph-C_{para}), 128.3 (m, $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}| = 11.7$ Hz, Ph-C_{ortho/meta}), 23.8 (m, $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}| = 67.8$ Hz, CH₂). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 79.4 MHz): δ [ppm] = -11.6 (m, $N = |J_{\text{AX}} + J_{\text{A'X}}| = 21.3$ Hz, SiMe₃).

9.4.15.2 Synthese von Bis-(N-dichlorphosphinoiminodiphenylphosphoranyl)ethan (**92**)



910 mg (1.6 mmol) **90** werden in 7 mL THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung von 436 mg (3.2 mmol) PCl₃ in 7 mL THF getropft. Nach zehn Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand aus einem Gemisch aus Acetonitril/Dichlormethan (2:1) umkristallisiert. Man erhält **92** in Form farbloser Kristalle (511 mg, 0.8 mmol, 51 %). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 109.4 MHz): δ [ppm] = 166.2 (m, PCl₂), 22.0 (m, PPh₂). **^1H -NMR** (C₆D₆, 270.2 MHz): δ [ppm] = 7.82 – 7.68 (m, 8H, Ph-H), 6.98 – 6.87 (m, 12H, Ph-H), 3.37 (m, 4H, CH₂). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C₆D₆, 67.9 MHz): δ [ppm] = 132.9 (m PPh₂), 131.6 (m, PPh₂), 129.2

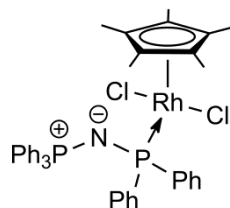
(m, $\underline{\text{PPh}}_2$), 22.1 (m, $\underline{\text{CH}}_2\text{PPh}_2$), Signal des viertes C-Atoms der Ph-Gruppen kann aufgrund Signalüberlagerungen nicht exakt angegeben werden. **MS** (DEI+): m/z (I_{rel}) = 629.9 (12) $[\text{M}]^+$, 457.2 (15) $[\text{M} - \text{PCl}_2 - 2\text{Cl}]^+$, 412.2 (100) $[\text{M} - \text{PCl}_2 - \text{NPCl}_2]^+$. **EA**: Berechnet (%): C 49.55, H 3.84, N 4.45. Gefunden (%): C 49.20, H 3.88, N 4.52.

9.4.15.3 Umsetzung von **90** mit Ph_2PCl

1.23 g (2.15 mmol) **90** werden in 10 mL THF gelöst und bei 0°C zu einer Lösung von 948 mg (4.30 mmol) Chlordiphenylphosphan in 7 mL THF getropft. Nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand im Vakuum getrocknet. Der weiße Feststoff wird schließlich in 8 mL THF gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, 161.8 MHz): **94** (84%).

9.4.16 Übergangsmetallkomplexe

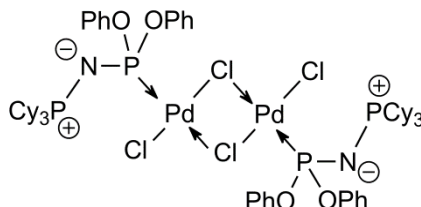
9.4.16.1 Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{NPPH}_3)]$ (**95**)



90 mg (0.2 mmol) **72a** werden in 7 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 63 mg (0.1 mmol) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in 5 mL getropft. Die Reaktionsmischung wird zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist das Ausfallen eines weinroten Niederschlags zu beobachten. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der Überstand wird verworfen und der weinrote Niederschlag aus einer Mischung aus Acetonitril und CH_2Cl_2 (1:1) umkristallisiert. Man erhält **95** in Form roter Kristalle. (56 mg, 0.07 mmol, 71 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 52.1 (dd, $^1J_{\text{RhP}} = 151.9$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 62.8$ Hz, RhPPh_2), 9.0 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 62.8$ Hz, $^3J_{\text{RhP}} = 4.0$ Hz, PPh_3). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400.2 MHz): δ [ppm] = 7.76 – 7.71 (m, 4H, $\underline{\text{PPh}}_2$), 7.60 – 7.50 (m, 6H, $\underline{\text{PPh}}_3$), 7.50 – 7.44 (m, 3H, $\underline{\text{PPh}}_3$), 7.37 – 7.29 (m, 6H, $\underline{\text{PPh}}_3$), 7.18 – 7.09 (m, 2H, $\underline{\text{PPh}}_2$), 7.06 – 6.95 (m, 4H, $\underline{\text{PPh}}_2$), 1.5 (d, 15H, $J = 3.7$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ [ppm] = 138.8 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 45.4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_2$, C_{ipso}), 133.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_2$, C_{ortho}), 132.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_3$, C_{ortho}), 131.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_3$, C_{para}), 130.9 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 105.9$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_3$, C_{ipso}), 129.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_2$, C_{para}), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_3$, C_{meta}), 126.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, $\underline{\text{PPh}}_2$, C_{meta}), 98.3 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, Cp^*), 8.6 (d, $^2J_{\text{RhC}} = 1.6$ Hz, $\text{Cp}^* - \text{CH}_3$). **MS** (FAB+): m/z = 734.2 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 699.2 $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$, 461.2 $[\text{M} - \text{Cp}^*\text{RhCl}_2]^+$. **MS** (DEI+): m/z (I_{rel}) = 734.2 (3) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 699.3 (15) $[\text{M} - 2\text{Cl}]^+$,

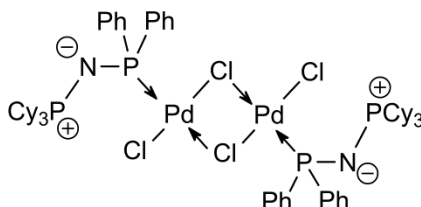
461.3 (100) $[M-Cp^*RhCl_2]^+$. **EA**: Berechnet (%): C 62.35, H 5.23, N 1.82. Gefunden (%): C 59.85, H 5.17, N 2.42.

9.4.16.2 Synthese von $[PdCl_2\{P(OPh)_2(NPCy_3)\}]_2$ (**96b**)

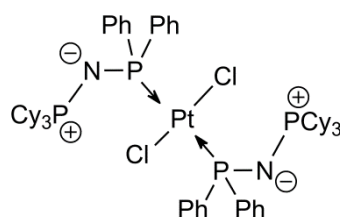


66 mg (0.4 mmol) $PdCl_2$ werden in 6 mL Acetonitril aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird anschließend eine Lösung aus 189 mg (0.4 mmol) **19b** in 8 mL Acetonitril zugegeben. Die anfangs klare, gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wobei das Ausfallen eines gelben Feststoffs zu beobachten ist. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der gelbe Niederschlag aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält **96b** in Form gelber Kristalle. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 109.4 MHz): δ [ppm] = 36.4 (d, $^2J_{PP} = 24.4$ Hz, $\underline{P}Cy_3$), 33.4 (d, $^2J_{PP} = 24.4$ Hz, $\underline{P}(OPh)_2$). **MS** (FAB+): $m/z = 1341.4$ $[M - Cl]^+$, 1305.0 $[M - 2Cl]^+$, 1269.5 $[M - 3Cl]^+$. **MS** (FAB-): $m/z = 1379.9$ $[M]^-$, 35.0 $[Cl]^-$. **EA**: Berechnet (%): C 52.30, H 6.29, N 2.03. Gefunden (%): C 52.57, H 5.95, N 3.61.

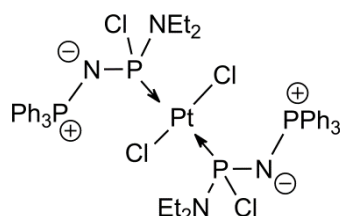
9.4.16.3 Synthese von $[PdCl_2\{P(Ph)_2(NPCy_3)\}]_2$ (**97b**)



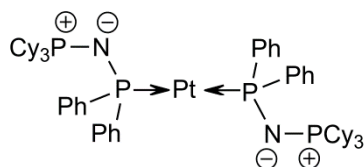
57 mg (0.3 mmol) $PdCl_2$ werden in 7 mL Acetonitril aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird anschließend eine Lösung aus 154 mg (0.3 mmol) **72b** in 7 mL Acetonitril zugegeben. Die anfangs klare, gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wobei das Ausfallen eines gelben Feststoffs zu beobachten ist. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der gelbe Niederschlag aus einer Mischung aus Dichlormethan und Toluol umkristallisiert. Man erhält **97b** in Form gelber Kristalle. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): δ [ppm] = 38.1 (s, $\underline{P}Cy_3$), 37.1 (s, $\underline{P}Ph_2$). **MS** (FAB+): m/z (I_{rel}) = 1316.1 $[M + H]^+$. **MS** (FAB-): $m/z = 1313.3$ $[M - H]^-$, 35.0 $[Cl]^-$.

9.4.16.4 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ mit PtCl_2 

80 mg (0.3 mmol) PtCl_2 werden in 7 mL Acetonitril aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird anschließend eine Lösung aus 288 mg (0.6 mmol) **72b** in 9 mL Acetonitril zugegeben. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der Niederschlag aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält **97b** in Form blassgelber Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, 162.0 MHz): **98** (100%).

9.4.16.5 Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{PNP}(\text{Cl})\text{NEt}_2$ mit PtCl_2 

96 mg (0.4 mmol) PtCl_2 werden in 7 mL Acetonitril aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird anschließend eine Lösung aus 310 mg (0.8 mmol) **27a** in 9 mL Acetonitril zugegeben. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend wird die Suspension zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der Niederschlag aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält **99** in Form farbloser Kristalle. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2 , 162.0 MHz): δ [ppm] = **99** (97%), $\text{Ph}_3\text{PNH}_2\text{Cl}$ (3 %, δ [ppm] = 36.4 (s)).

9.4.16.6 Umsetzung von $\text{Cy}_3\text{PNPPh}_2$ mit Ethylen-bis-(triphenylphosphan)platin

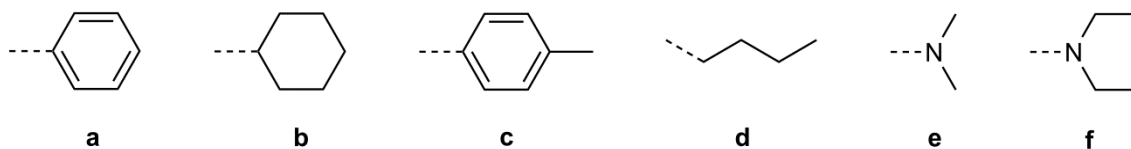
242 mg (0.3 mmol) Ethylen-bis-(triphenylphosphan)platin werden in 5 mL Acetonitril aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension wird langsam eine Lösung aus 155 mg (0.3 mmol) **72b** in 10 mL Acetonitril und 2 mL Dichlormethan zugegeben. Die dabei entstehende klare gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Ausfallen eines Niederschlags zu beobachten ist. Anschließend wird die Suspension

zentrifugiert, der klare Überstand wird verworfen und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Aus der NMR-Probe in C_6D_6 konnten einige farblose Kristalle von **100** isoliert und röntgenographisch untersucht werden. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 162.0 MHz): **100** (83%), Ph_3PO (5 %, δ [ppm] = 25.4 (s)).

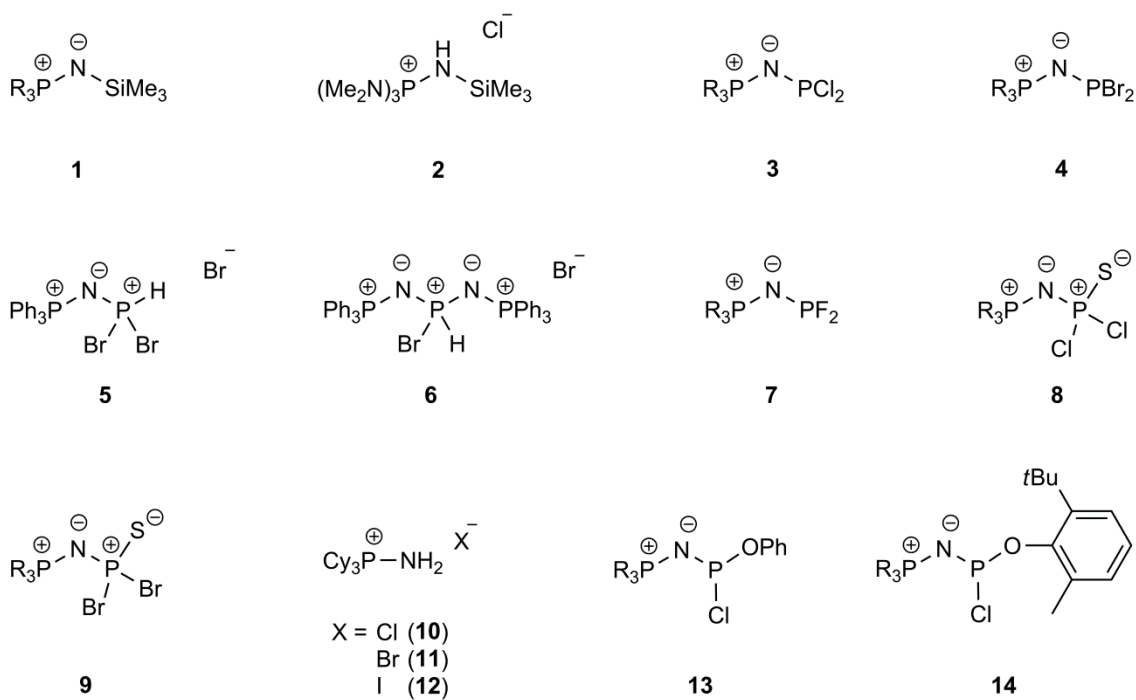
10 Anhang

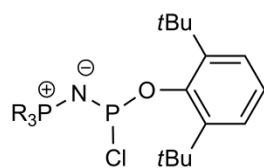
10.1 Formelverzeichnis

10.1.1 Substituentenschlüssel

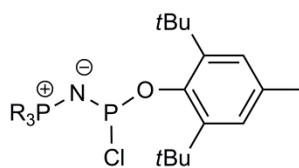


10.1.2 Verzeichnis der Verbindungen

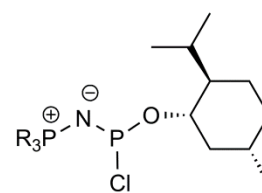




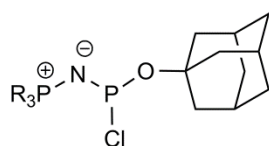
15



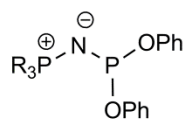
16



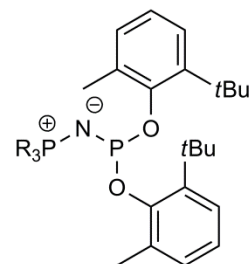
17



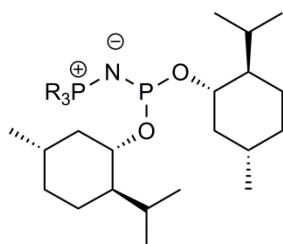
18



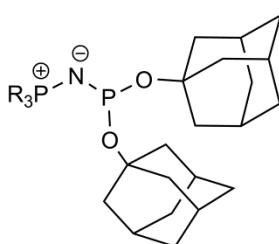
19



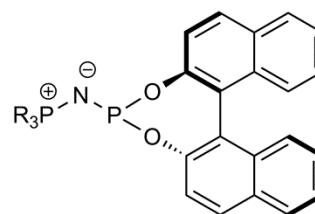
20



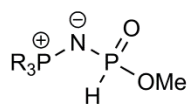
21



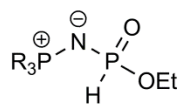
22



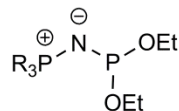
23



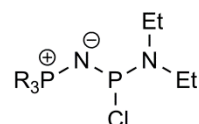
24



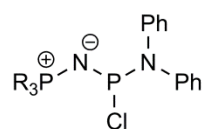
25



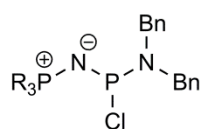
26



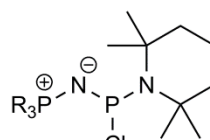
27



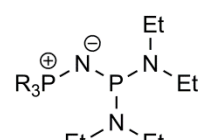
28



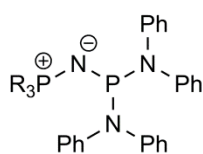
29



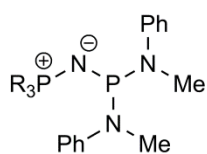
30



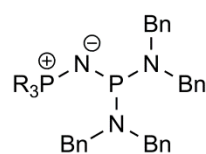
31



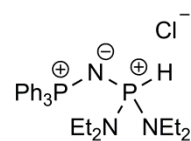
32



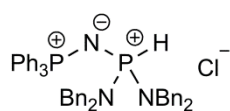
33



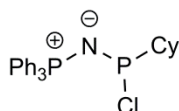
34



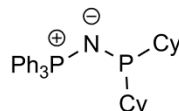
35



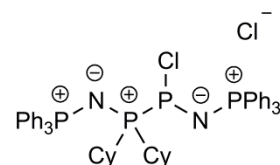
36



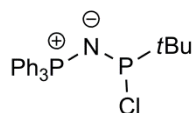
37



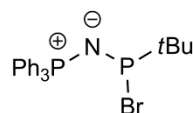
38



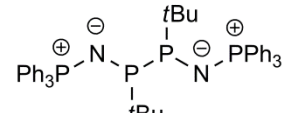
39



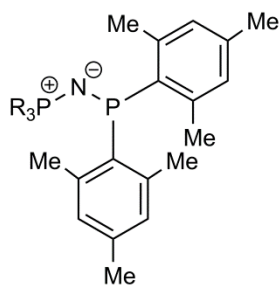
40



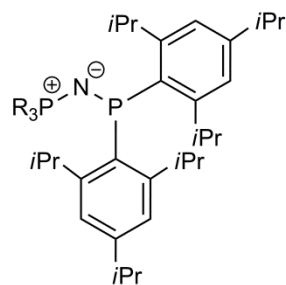
41



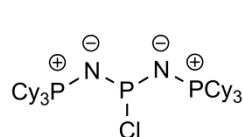
42



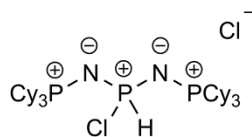
43



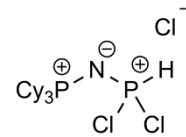
44



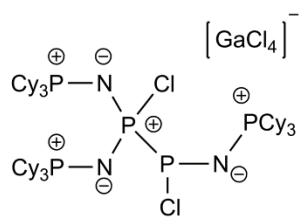
45



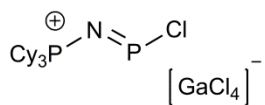
46



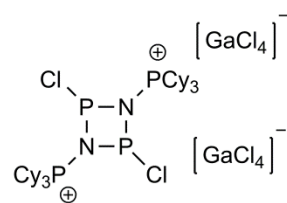
47



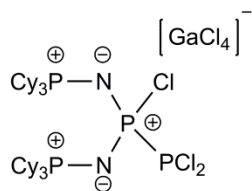
48



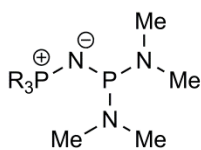
49



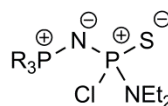
50



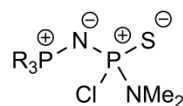
51



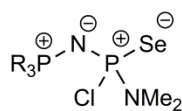
52



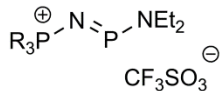
53



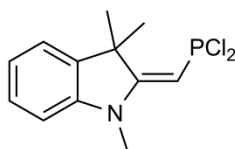
54



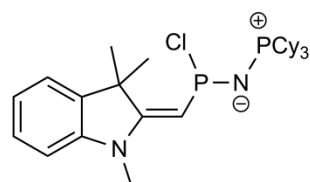
55



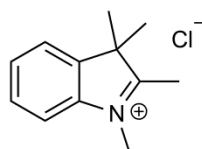
56



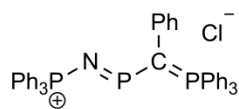
57



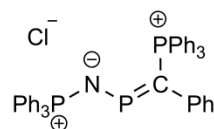
58



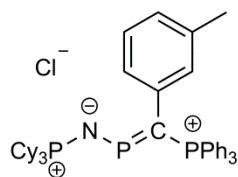
59



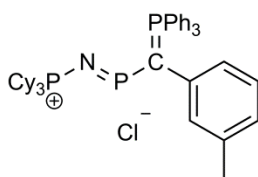
E-60



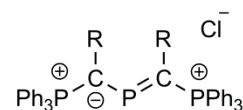
Z-60



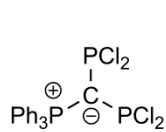
E-61



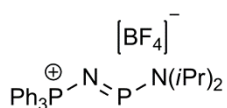
Z-61



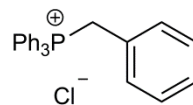
R = Ph (62)
3-MePh (63)



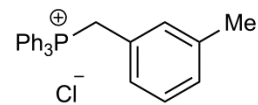
64



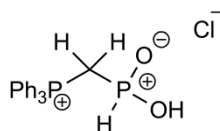
65



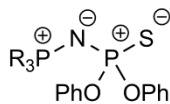
66



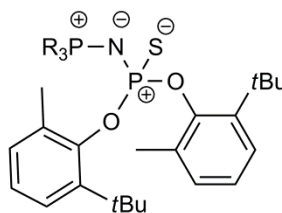
67



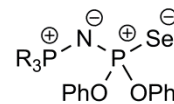
68



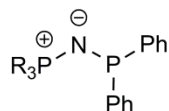
69



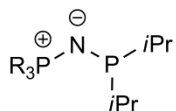
70



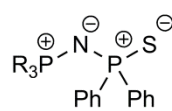
71



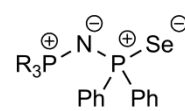
72



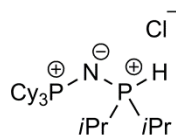
73



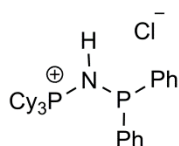
74



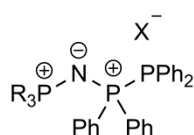
75



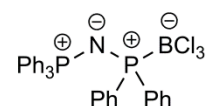
76



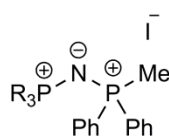
77



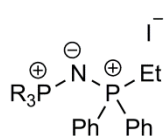
X = Cl (78)
Br (79)



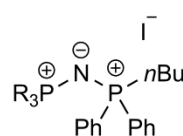
80



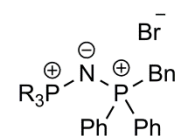
81



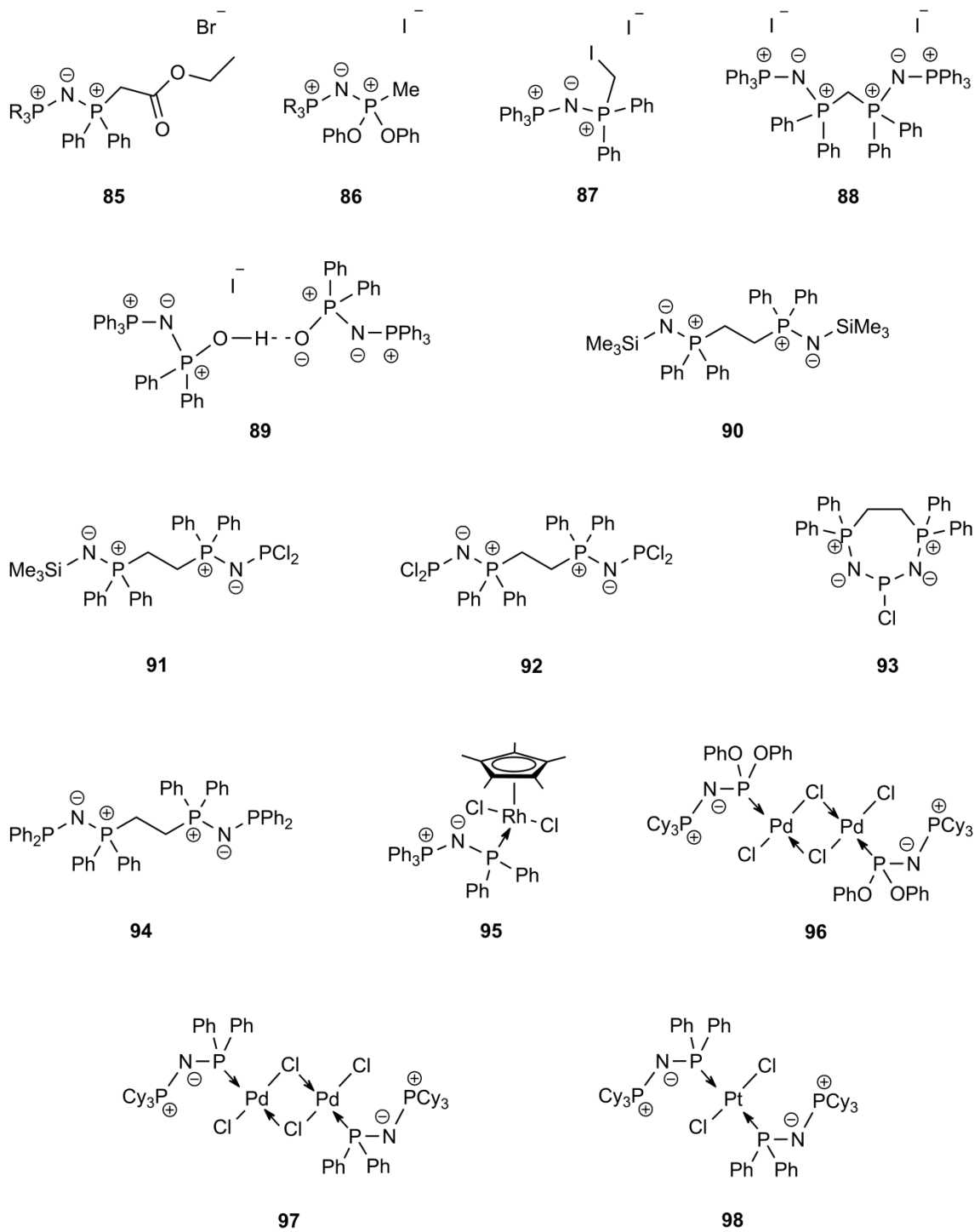
82

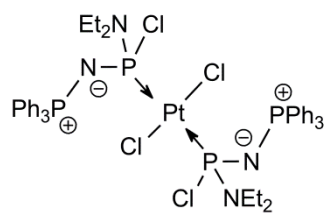


83

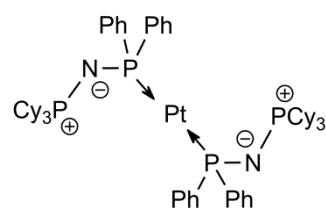


84





99



100

10.2 Kristallographische Daten

Verbindung	2	3b	3c
Datensatz	ex477	gx137	hx127
Summenformel	C ₉ H ₂₈ ClN ₄ PSi	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₂ NP ₂	C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ NP ₂
Molare Masse [g/mol]	286.86	396.29	420.23
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.1 x 0.1 x 0.05	0.32 x 0.25 x 0.20	0.5 x 0.5 x 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	26.6338(6)	8.6938(3)	9.9051(6)
<i>b</i> [Å]	31.1156(6)	21.2549(7)	20.5487(11)
<i>c</i> [Å]	7.8698(2)	11.2126(4)	11.0645(6)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	90.00	93.594(3)	109.815(7)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	6521.9(3)	2067.86(12)	2118.7(2)
<i>Z</i>	16	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.169	1.273	1.317
μ [mm ⁻¹]	0.392	0.469	0.463
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	2496	848	872
θ -Bereich [°]	4.22- 25.99	4.20-26.00	4.27-26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 9	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Indizierungsbereich <i>k</i>	-38 ≤ <i>k</i> ≤ 38	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 26	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 25
Indizierungsbereich <i>l</i>	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 9	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 13
gesammelte Reflexe	16207	10608	9211
unabhängige Reflexe	3186	4041	3583
beobachtete Reflexe	2927	2753	2189
<i>R</i> _{int}	0.0285	0.0351	0.0414
<i>S</i>	1.009	0.882	0.790
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0266, 0.0668	0.0336, 0.0733	0.0344, 0.0592
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0297, 0.0674	0.0555, 0.0762	0.0655, 0.0625
Wichtungsschema ^b	0.0451, 0.0	0.0375, 0.0	0.0246, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	-0.128, 0.273	-0.264, 0.332	-0.267, 0.297
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Verbindung	4b	8b	10
Datensatz	gx175	gx145	gx270
Summenformel	C ₁₈ H ₃₃ Br ₂ NP ₂	C ₁₈ H ₃₃ Cl ₂ NP ₂ S	C ₁₈ H ₃₅ ClNP
Molare Masse [g/mol]	485.19	428.36	331.89
Farbe, Habitus	farbloser Nadel	farbloser Block	farbloser Stäbchen
Größe [mm]	0.42 x 0.16 x 0.11	0.4 x 0.3 x 0.25	0.4 x 0.08 x 0.08
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.8646(5)	9.3684(2)	22.7920(12)
<i>b</i> [Å]	21.3697(10)	21.0612(5)	8.5837(4)
<i>c</i> [Å]	11.2638(6)	11.0525(3)	19.6596(10)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	94.043(5)	101.873(2)	107.655(6)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2128.44(19)	2134.11(9)	3665.0(3)
<i>Z</i>	4	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.514	1.333	1.203
μ [mm ⁻¹]	3.959	0.554	0.292
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	992	912	1456
θ -Bereich [°]	4.10-26.00	4.24-26.00	4.18-26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	$-7 \leq h \leq 10$	$-11 \leq h \leq 11$	$-13 \leq h \leq 28$
Indizierungsbereich <i>k</i>	$-26 \leq k \leq 25$	$-25 \leq k \leq 25$	$-10 \leq k \leq 10$
Indizierungsbereich <i>l</i>	$-13 \leq l \leq 12$	$-13 \leq l \leq 13$	$-24 \leq l \leq 24$
gesammelte Reflexe	10994	32275	7701
unabhängige Reflexe	4163	4186	4135
beobachtete Reflexe	3067	3500	3381
<i>R</i> _{int}	0.0478	0.0294	0.0231
<i>S</i>	1.009	1.067	1.044
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0383, 0.0725	0.0263, 0.0729	0.0390, 0.1016
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0634, 0.0824	0.0329, 0.0746	0.0507, 0.1104
Wichtungsschema ^b	0.0277, 0.0	0.0480, 0.0	0.0520, 0.9365
Restdichten [e/Å ³]	-0.472, 0.519	-0.209, 0.365	-0.309, 0.393
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$; b: $wR_2 = [\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	11	12	14a
Datensatz	gx373	gx240	hx335
Summenformel	C ₁₈ H ₃₅ BrNP	C ₁₈ H ₃₅ INP	C ₂₉ H ₃₀ CINOP ₂
Molare Masse [g/mol]	376.34	423.34	505.93
Farbe, Habitus	farbloses Stäbchen	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.15 x 0.08 x 0.08	0.15 x 0.15 x 0.05	0.4 x 0.2 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	22.8201(13)	22.3876(16)	12.4730(18)
<i>b</i> [Å]	8.6967(4)	9.6444(5)	13.341(2)
<i>c</i> [Å]	19.6924(11)	19.6198(13)	16.865(3)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	108.190(6)	109.881(8)	108.517(17)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	3712.8(3)	3983.7(4)	2661.2(7)
<i>Z</i>	8	8	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.347	1.412	1.263
μ [mm ⁻¹]	2.297	1.685	0.286
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1600	1744	1064
θ -Bereich [°]	4.17-26.00	4.18-26.00	4.32- 30.07
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 17
Indizierungsbereich <i>k</i>	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 8
Indizierungsbereich <i>l</i>	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-23 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gesammelte Reflexe	18273	19512	15158
unabhängige Reflexe	3640	3893	7784
beobachtete Reflexe	2324	3058	4283
<i>R</i> _{int}	0.0659	0.0349	0.0656
<i>S</i>	0.765	0.945	0.993
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0299, 0.0447	0.0207, 0.0475	0.0672, 0.1206
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0557, 0.0466	0.0301, 0.0486	0.1423, 0.1496
Wichtungsschema ^b	0.0159, 0.0	0.0270, 0.0	0.0494, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	-0.404, 0.578	-0.205, 0.600	-0.451, 0.685
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	–	–	–

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Verbindung	15a	16a	19b
Datensatz	hx274	hx358	gx122
Summenformel	C ₃₂ H ₃₆ ClNOP ₂	C ₃₃ H ₃₈ ClNOP ₂	C ₃₀ H ₄₃ NO ₂ P ₂
Molare Masse [g/mol]	548.01	562.03	511.59
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.4 x 0.1 x 0.1	0.15 x 0.1 x 0.1	0.6 x 0.3 x 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>	<i>P</i> −1	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	31.6932(16)	9.6041(9)	9.7304(7)
<i>b</i> [Å]	35.211(2)	11.8307(13)	16.1786(12)
<i>c</i> [Å]	10.4044(5)	13.833(8)	17.8130(14)
α [°]	90.00	91.332(8)	90.00
β [°]	90.00	94.000(8)	90.801(6)
γ [°]	90.00	104.506(8)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	11610.6(10)	1516.6(9)	2803.9(4)
<i>Z</i>	16	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.254	1.231	1.212
μ [mm ^{−1}]	0.267	0.258	0.182
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	4640	596	1104
θ -Bereich [°]	4.15–27.00	4.40–24.99	4.19–25.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	−40 ≤ <i>h</i> ≤ 37	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Indizierungsbereich <i>k</i>	−32 ≤ <i>k</i> ≤ 44	−14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	−16 ≤ <i>k</i> ≤ 19
Indizierungsbereich <i>l</i>	−13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	−16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	−21 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	16103	14122	13235
unabhängige Reflexe	6290	5316	4918
beobachtete Reflexe	5309	3965	3054
<i>R</i> _{int}	0.0432	0.0590	0.0484
<i>S</i>	1.018	1.064	0.920
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0420, 0.0963	0.0617, 0.1646	0.0491, 0.1180
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0420, 0.1023	0.0836, 0.1784	0.0866, 0.1280
Wichtungsschema ^b	0.0552, 0.0	0.0946, 0.6659	0.0695, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	−0.236, 0.301	−0.485, 0.950	−0.330, 0.941
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	Fehlordnung des Cl- und ein P-Atoms	Fehlordnung einer <i>tert</i> -Butylgruppe	–

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	20a	21a	23a
Datensatz	hx240	hx374	hx367
Summenformel	C ₄₀ H ₄₅ NO ₂ P ₂	C ₃₈ H ₅₀ NO ₂ P ₂	C ₃₈ H ₂₇ NO ₂ P ₂
Molare Masse [g/mol]	633.71	614.73	591.55
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.35 x 0.3 x 0.15	0.35 x 0.25 x 0.15	0.3 x 0.15 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.6009(5)	13.2842(6)	8.8095(7)
<i>b</i> [Å]	16.1823(8)	9.9024(4)	32.966(3)
<i>c</i> [Å]	22.4463(12)	13.4990(5)	10.3111(9)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	96.272(5)	92.419(4)	91.098(8)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	3466.5(3)	1774.15(13)	2993.9(4)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.214	1.151	1.312
μ [mm ⁻¹]	0.161	0.155	0.181
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1352	662	1232
θ -Bereich [°]	4.34-25.00	4.22-25.00	4.14-25.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>k</i>	-8 ≤ <i>k</i> ≤ 19	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-39 ≤ <i>k</i> ≤ 38
Indizierungsbereich <i>l</i>	-26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	13853	16316	14328
unabhängige Reflexe	6086	6203	10426
beobachtete Reflexe	5157	5985	7898
<i>R</i> _{int}	0.0301	0.0304	0.0419
<i>S</i>	1.052	1.168	0.973
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0370, 0.0941	0.0577, 0.1624	0.0528, 0.0877
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0463, 0.0992	0.0597, 0.1634	0.0823, 0.0971
Wichtungsschema ^b	0.0509, 0.9604	0.0537, 3.7755	0.0288, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	-0.291, 0.387	-0.343, 0.593	-0.375, 0.284
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Verbindung	27b	52b	59
Datensatz	hx245	hx275	gx267
Summenformel	C ₂₂ H ₄₃ ClN ₂ P ₂	C ₂₀ H ₃₉ ClN ₂ P ₂	C ₁₂ H ₁₆ NCl
Molare Masse [g/mol]	432.97	404.92	209.71
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	blauvioletter Block
Größe [mm]	0.3 x 0.2 x 0.1	0.3 x 0.2 x 0.1	0.3 x 0.2 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>a</i> [Å]	10.7627(6)	18.6454(4)	14.5886(17)
<i>b</i> [Å]	14.2229(6)	12.6364(2)	6.6455(8)
<i>c</i> [Å]	16.2076(9)	19.1896(4)	12.0205(14)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	98.858(5)	99.178(2)	104.186(11)
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2451.4(2)	4463.39(15)	1129.8(2)
<i>Z</i>	4	8	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.173	1.205	1.233
μ [mm ⁻¹]	0.296	0.321	0.299
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	944	1760	448
θ -Bereich [°]	4.09-26.00	4.15-25.00	4.61- 24.99
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Indizierungsbereich <i>k</i>	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-5 ≤ <i>k</i> ≤ 7
Indizierungsbereich <i>l</i>	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	23899	40252	2722
unabhängige Reflexe	4801	7815	1081
beobachtete Reflexe	3695	6746	878
<i>R</i> _{int}	0.0698	0.0408	0.0237
<i>S</i>	1.025	1.137	1.071
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0403, 0.0880	0.0551, 0.1494	0.0356, 0.0941
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0617, 0.0965	0.0630, 0.1535	0.0439, 0.0976
Wichtungsschema ^b	0.0414, 0.7641	0.0658, 8.3284	0.0575, 0.0939
Restdichten [e/Å ³]	-0.262, 0.361	-0.310, 1.919	-0.232, 0.280
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$; b: $wR_2 = [\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	59 ^a	66	67
Datensatz	gx297	gx386	gx385
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ NCI	C ₂₅ H ₂₂ PCl	C ₂₆ H ₂₄ PCl
Molare Masse [g/mol]	209.71	388.85	402.87
Farbe, Habitus	blaßrosa Tafel	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.4 x 0.2 x 0.05	0.35 x 0.28 x 0.1	0.5 x 0.3 x 0.2
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	8.2976(5)	13.5280(8)	14.7110(5)
<i>b</i> [Å]	20.3132(11)	17.1836(10)	16.7362(5)
<i>c</i> [Å]	6.8085(3)	18.1914(10)	17.9326(5)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	96.339(5)	90.00	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1140.56(11)	4228.8(4)	4415.1(2)
<i>Z</i>	4	8	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.221	1.222	1.212
μ [mm ⁻¹]	0.297	0.263	0.254
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	448	1632	1696
θ -Bereich [°]	4.22-26.00	4.38-25.00	4.19-26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>k</i>	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 18
Indizierungsbereich <i>l</i>	-8 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 22
gesammelte Reflexe	5864	19114	20767
unabhängige Reflexe	2230	3700	4327
beobachtete Reflexe	1454	2086	3179
<i>R</i> _{int}	0.0350	0.0772	0.0286
<i>S</i>	0.938	0.796	1.031
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0471, 0.1281	0.0380, 0.0674	0.0345, 0.0940
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0714, 0.1347	0.0826, 0.0724	0.0513, 0.0986
Wichtungsschema ^b	0.0786, 0.0	0.0286, 0.0	0.0602, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	-0.500, 0.556	-0.234, 0.222	-0.248, 0.294
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Verbindung	67 • CH ₂ Cl ₂	68	69b
Datensatz	gx330	gx377	gx300
Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ PCl • CH ₂ Cl ₂	C ₁₉ H ₁₉ O ₂ P ₂ Cl	C ₃₀ H ₄₃ NO ₂ P ₂ S
Molare Masse [g/mol]	402.90 + 84.93	376.73	543.66
Farbe, Habitus	farbloser Block	farblose Plättchen	farbloser Block
Größe [mm]	0.3 x 0.3 x 0.25	0.15 x 0.1 x 0.03	0.4 x 0.3 x 0.1
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	12.4711(5)	9.2373(8)	21.2692(7)
<i>b</i> [Å]	13.3094(4)	10.1484(9)	8.9465(3)
<i>c</i> [Å]	15.9732(6)	19.9547(19)	30.0479(10)
α [°]	90.00	90.00	90.00
β [°]	108.712(4)	94.835(8)	90.00
γ [°]	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2511.14(16)	1864.0(3)	5717.7(3)
<i>Z</i>	4	4	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.290	1.342	1.263
μ [mm ⁻¹]	0.441	0.385	0.253
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1016	784	2336
θ -Bereich [°]	4.32–24.99	4.10 – 23.00	4.18–25.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	−14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	−10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	−25 ≤ <i>h</i> ≤ 25
Indizierungsbereich <i>k</i>	−15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	−11 ≤ <i>k</i> ≤ 9	−10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
Indizierungsbereich <i>l</i>	−18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	−21 ≤ <i>l</i> ≤ 17	−35 ≤ <i>l</i> ≤ 35
gesammelte Reflexe	22522	7477	50181
unabhängige Reflexe	4387	2573	5015
beobachtete Reflexe	3152	1568	3190
<i>R</i> _{int}	0.0391	0.0508	0.0649
<i>S</i>	1.068	0.802	0.862
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0494, 0.1417	0.0350, 0.0605	0.0336, 0.0746
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0683, 0.1495	0.0685, 0.0644	0.0614, 0.0791
Wichtungsschema ^b	0.0943, 0.0	0.0246, 0.0	0.0442, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	−1.181, 1.305	−0.276, 0.196	−0.254, 0.0
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	–	–	–

a: $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$; b: $wR_2 = [\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	70a	71b	71c
Datensatz	hx394	gx191	ix225
Summenformel	C ₄₀ H ₄₅ NO ₂ P ₂ S	C ₃₀ H ₄₃ NO ₂ P ₂ Se	C ₃₃ H ₃₁ NO ₂ P ₂ Se
Molare Masse [g/mol]	665.77	665.77	614.49
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.20 x 0.10 x 0.10	0.4 x 0.1 x 0.05	0.19 x 0.19 x 0.32
Kristallsystem	monoklin	Orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	22.1113(14)	8.8312(5)	9.8732(3)
<i>b</i> [Å]	10.2134(5)	21.3705(12)	9.9145(3)
<i>c</i> [Å]	16.4144(9)	30.2724(16)	15.5916(5)
α [°]	90.00	90.00	88.283(3)
β [°]	108.617(6)	90.00	77.111(3)
γ [°]	90.00	90.00	84.850(3)
<i>V</i> [Å ³]	3512.9(3)	5713.2(5)	1481.68(9)
<i>Z</i>	4	8	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.259	1.373	1.406
μ [mm ⁻¹]	0.219	1.454	0.219
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1416	2480	1.377
θ -Bereich [°]	4.08-25.00	4.15-25.00	4.16-25.00
<i>T</i> [K]	173	173	100
Indizierungsbereich <i>h</i>	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 8	-26 ≤ <i>k</i> ≤ 26	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>l</i>	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
gesammelte Reflexe	16040	26344	21962
unabhängige Reflexe	6150	5586	5809
beobachtete Reflexe	4020	2541	5172
<i>R</i> _{int}	0.0789	0.1217	0.0270
<i>S</i>	0.914	0.683	1.031
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0503, 0.0856	0.0379, 0.0498	0.0432, 0.1158
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0901, 0.0998	0.1197, 0.0579	0.0493, 0.1203
Wichtungsschema ^b	0.0, 0.0	0.0139, 0.0	0.056, 3.09
Restdichten [e/Å ³]	-0.500, 0.403	-0.541, 0.629	-1.216, 0.853
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Verbindung	72b	72c	75c
Datensatz	hx078	hx062	hx235
Summenformel	C ₃₀ H ₄₃ NP ₂	C ₃₃ H ₃₁ NP ₂	C ₃₉ H ₃₇ NP ₂ Se • C ₆ H ₆
Molare Masse [g/mol]	479.59	503.53	660.60 + 78.11
Farbe, Habitus	farbloser Block	farblose Platte	farblose Platte
Größe [mm]	0.60 x 0.30 x 0.20	0.58 x 0.31 x 0.09	0.35 x 0.1 x 0.01
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> –1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.4178(5)	10.1599(6)	11.006(3)
<i>b</i> [Å]	9.9684(6)	11.7897(9)	31.222(5)
<i>c</i> [Å]	29.220(2)	12.6989(9)	10.867(3)
α [°]	90.00	75.838(6)	90.00
β [°]	90.758(5)	83.549(5)	119.18(3)
γ [°]	90.00	70.560(6)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2743.0(3)	1390.00(17)	3260.3(14)
<i>Z</i>	4	2	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.161	1.203	1.346
μ [mm ^{–1}]	0.177	0.178	1.279
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1040	532	1368
θ -Bereich [°]	4.32–25.00	4.18–24.00	4.19–25.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>k</i>	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 11	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 11	–37 ≤ <i>k</i> ≤ 36
Indizierungsbereich <i>l</i>	–34 ≤ <i>l</i> ≤ 24	–14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	12527	9445	15403
unabhängige Reflexe	4810	4358	5718
beobachtete Reflexe	3757	3560	3355
<i>R</i> _{int}	0.0334	0.0318	0.1099
<i>S</i>	1.037	1.040	0.958
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0491, 0.1197	0.0370, 0.0934	0.0629, 0.1158
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0663, 0.1331	0.0496, 0.0985	0.1247, 0.1381
Wichtungsschema ^b	0.0536, 1.5832	0.0481, 0.4456	0.0340, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	–0.390, 0.497	–0.271, 0.315	–0.818, 0.560
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	Fehlordnung eines Cyclohexylrings	–	–

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	76	77	80 • MeCN
Datensatz	gx174	gx590	hx520
Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ NP ₂ Cl	C ₃₀ H ₄₄ NP ₂ Cl	2 C ₃₀ H ₂₅ NP ₂ BCl ₃ • MeCN
Molare Masse [g/mol]	448.05	516.05	2 x 578.64 + 41.05
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farblose Nadeln
Größe [mm]	0.4 x 0.3 x 0.2	0.25 x 0.15 x 0.1	0.40 x 0.15 x 0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.4486(4)	9.0069(9)	10.6365(5)
<i>b</i> [Å]	13.1096(5)	9.9001(12)	27.8687(10)
<i>c</i> [Å]	21.0520(8)	17.628(2)	10.7592(5)
<i>α</i> [°]	90.00	92.451(9)	90.00
<i>β</i> [°]	90.00	96.976(9)	113.442(5)
<i>γ</i> [°]	90.00	116.093(11)	90.00
<i>V</i> [Å ³]	2607.66(18)	1393.0(3)	2926.1(2)
<i>Z</i>	4	2	2
<i>ρ</i> _{calc} [g/cm ³]	1.135	1.230	1.360
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.280	0.271	0.446
Strahlung [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
<i>F</i> (000)	975	556	1236
θ-Bereich [°]	4.17-25.99	4.14-26.00	4.13-25.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-33 ≤ <i>k</i> ≤ 30
Indizierungsbereich <i>l</i>	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	13602	14132	20335
unabhängige Reflexe	2891	5459	9425
beobachtete Reflexe	2322	3865	8808
<i>R</i> _{int}	0.0461	0.0629	0.0278
<i>S</i>	1.006	1.032	1.017
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σ <i>I</i> ₀)	0.0471, 0.1197	0.0547, 0.1271	0.0287, 0.0660
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0610, 0.1253	0.0846, 0.1465	0.0324, 0.0680
Wichtungsschema ^b	0.0841, 0.0	0.0607, 0.5347	0.0339, 0.3384
Restdichten [e/Å ³]	-0.354, 0.772	-0.369, 0.682	-0.211, 0.266
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	Fehlordnung eines Cyclohexylrings	—	—

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	82a	83a	83b
Datensatz	hx559	hx549	hx533
Summenformel	C ₃₂ H ₃₀ NP ₂ I	C ₃₄ H ₃₄ NP ₂ I	C ₃₄ H ₅₂ NO ₂ P ₂ I
Molare Masse [g/mol]	617.41	645.46	628.47
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farblose Platte
Größe [mm]	0.3 x 0.3 x 0.3	0.2 x 0.15 x 0.1	0.4 x 0.2 x 0.05
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>Cc</i>	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.6953(5)	12.8434(11)	19.269(7)
<i>b</i> [Å]	11.6359(5)	15.2468(9)	9.7384(9)
<i>c</i> [Å]	13.3638(4)	17.2237(13)	17.869(4)
α [°]	85.996(3)	90.00	90.00
β [°]	72.420(3)	109.798(9)	95.10(4)
γ [°]	65.120(4)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1435.15(12)	3173.4(4)	3339.8(15)
<i>Z</i>	2	4	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.429	1.351	1.320
μ [mm ⁻¹]	1.248	1.132	1.077
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	624	1312	1384
θ -Bereich [°]	4.16-26.00	4.30-26.00	4.19-26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Indizierungsbereich <i>k</i>	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 20
gesammelte Reflexe	14573	11129	15906
unabhängige Reflexe	5613	5542	6516
beobachtete Reflexe	5094	4176	4780
<i>R</i> _{int}	0.0260	0.0429	0.0489
<i>S</i>	1.050	1.020	1.019
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0236, 0.0552	0.0670, 0.1604	0.0405, 0.0779
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0277, 0.0572	0.0896, 0.1810	0.0657, 0.0876
Wichtungsschema ^b	0.0238, 0.6044	0.1003, 1.9815	0.0305, 0.3209
Restdichten [e/Å ³]	-0.317, 0.636	-0.699, 1.624	-0.648, 0.643
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	—

a: $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$; b: $wR_2 = [\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	84a • MeCN	84b • MeCN	85a
Datensatz	hx521	hx531	hx522
Summenformel	C ₃₇ H ₃₂ NP ₂ Br • MeCN	C ₃₇ H ₅₀ NP ₂ Br • MeCN	C ₃₄ H ₃₂ NO ₂ P ₂ Br
Molare Masse [g/mol]	632.51 + 41.05	650.65 + 41.05	628.47
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.4 x 0.25 x 0.1	0.35 x 0.2 x 0.15	0.35 x 0.20 x 0.15
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.3634(6)	17.5449(5)	21.6458(6)
<i>b</i> [Å]	12.9325(5)	10.3441(3)	10.7454(2)
<i>c</i> [Å]	13.1083(5)	20.5398(6)	26.8618(6)
<i>α</i> [°]	96.245(3)	90.00	90.00
<i>β</i> [°]	113.202(4)	102.329(3)	95.812(2)
<i>γ</i> [°]	111.016(4)	90.00	90.00
<i>V</i> [Å ³]	1720.15(16)	3641.72(18)	6215.7(2)
<i>Z</i>	2	4	8
<i>ρ</i> _{calc} [g/cm ³]	1.300	1.262	1.343
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.317	1.246	1.456
Strahlung [Å]	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073	MoK _α 0.71073
<i>F</i> (000)	696	1464	2592
θ-Bereich [°]	4.21-26.00	4.18-26.00	4.24-26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 26
Indizierungsbereich <i>k</i>	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-33 ≤ <i>l</i> ≤ 33
gesammelte Reflexe	17452	27236	23755
unabhängige Reflexe	6724	7123	6075
beobachtete Reflexe	5584	5580	5178
<i>R</i> _{int}	0.0417	0.0448	0.0327
<i>S</i>	1.038	1.039	1.029
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σ <i>I</i> ₀)	0.0404, 0.0966	0.0459, 0.1107	0.0289, 0.0691
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0527, 0.1033	0.0641, 0.1219	0.0378, 0.0735
Wichtungsschema ^b	0.0463, 0.9142	0.0555, 3.4679	0.0350, 4.4890
Restdichten [e/Å ³]	-0.401, 1.025	-0.432, 1.305	-0.254, 0.354
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	Fehlordnung der Ethoxygruppe

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	86a	89	92
Datensatz	hx517	hx528	ix031
Summenformel	C ₃₁ H ₂₈ NO ₂ P ₂ I	C ₆₀ H ₅₁ N ₂ O ₂ P ₄ I	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ P ₄ Cl ₄
Molare Masse [g/mol]	635.38	1082.81	360.15
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.30 x 0.20 x 0.15	0.2 x 0.2 x 0.15	0.5 x 0.3 x 0.2
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> –1	<i>P</i> –1
<i>a</i> [Å]	18.3790(3)	10.3114(5)	10.5110(5)
<i>b</i> [Å]	16.8364(2)	10.7201(5)	10.8728(5)
<i>c</i> [Å]	18.5315(3)	12.6289(5)	12.7082(6)
α [°]	90.00	83.625(4)	84.504(4)
β [°]	90.00	78.198(4)	77.991(4)
γ [°]	90.00	69.853(4)	89.124(4)
<i>V</i> [Å ³]	5734.32(15)	1281.61(10)	1414.01(11)
<i>Z</i>	8	1	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.472	1.403	1.480
μ [mm ^{–1}]	1.257	0.796	0.666
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	2560	554	644
θ -Bereich [°]	4.16–25.00	4.24–26.00	4.25–26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 21	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 12	–8 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	43762	10453	10960
unabhängige Reflexe	5016	4967	5544
beobachtete Reflexe	4345	4413	4688
<i>R</i> _{int}	0.0309	0.0224	0.0237
<i>S</i>	1.056	1.031	1.055
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0237, 0.0582	0.0272, 0.0671	0.0380, 0.0974
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0304, 0.0614	0.0324, 0.0705	0.0471, 0.1049
Wichtungsschema ^b	0.0291, 3.6352	0.0301, 0.6669	0.0539, 0.9305
Restdichten [e/Å ³]	–0.319, 0.435	–0.310, 0.424	–0.328, 0.773
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	–	–	–

a: $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma |F_0|$; b: $wR_2 = [\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Anhang

Verbindung	95	96b	97b
Datensatz	hx550	ix036	hx265
Summenformel	C ₄₀ H ₄₀ NP ₂ Cl ₂ Rh • 2 MeCN • CH ₂ Cl ₂	C ₆₀ H ₈₆ N ₂ Cl ₄ P ₄ Pd ₂ • CH ₂ Cl ₂	C ₆₀ H ₈₆ N ₂ O ₄ Cl ₄ P ₄ Pd ₂ • CH ₂ Cl ₂ • Toluol
Molare Masse [g/mol]	770.51 + 2 x 41.05 + 84.93	1462.71 + 84.93	1430.71 + 84.93 + 92.14
Farbe, Habitus	rote Platte	gelber Block	gelbe Tafel
Größe [mm]	0.15 x 0.15 x 0.05	0.25 x 0.19 x 0.12	0.2 x 0.15 x 0.07
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12.9171(3)	11.0810(4)	9.9659(3)
<i>b</i> [Å]	25.9915(6)	12.2860(5)	11.1149(3)
<i>c</i> [Å]	13.7529(3)	14.4035(5)	17.0655(5)
α [°]	90.00	67.514(4)	94.698(2)
β [°]	108.011(3)	85.936(3)	99.649(3)
γ [°]	90.00	72.311(3)	93.153(2)
<i>V</i> [Å ³]	4391.06(19)	1723.87(10)	1852.78(10)
<i>Z</i>	4	1	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.418	1.491	1.405
μ [mm ⁻¹]	0.740	0.970	0.900
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1928	796	806
θ -Bereich [°]	4.15-26.00	4.16-26.00	4.11-26.00
<i>T</i> [K]	173	173	173
Indizierungsbereich <i>h</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-32 ≤ <i>k</i> ≤ 32	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
gesammelte Reflexe	37313	25601	18812
unabhängige Reflexe	8586	6737	7252
beobachtete Reflexe	6580	5839	6306
<i>R</i> _{int}	0.0631	0.0332	0.0285
<i>S</i>	1.048	1.050	1.042
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0427, 0.0943	0.0273, 0.0610	0.0279, 0.0695
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0643, 0.1046	0.0347, 0.0649	0.0351, 0.0744
Wichtungsschema ^b	0.0398, 4.7644	0.0246, 1.3043	0.0319, 1.3112
Restdichten [e/Å ³]	-0.760, 0.832	-0.571, 0.671	-0.588, 0.788
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	Fehlordnung in einem MeCN- Solvens-Molekül	Fehlordnung in einem CH ₂ Cl ₂ - Solvens-Molekül	Fehlordnung in einem Toluol- Solvens-Molekül

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

Verbindung	98	99	100
Datensatz	hx299	fx604	hx246
Summenformel	C ₆₀ H ₈₆ N ₂ Cl ₂ P ₄ Pt • 2 CH ₂ Cl ₂	C ₄₄ H ₅₀ N ₄ Cl ₄ P ₄ Pt • CH ₂ Cl ₂	C ₆₀ H ₈₆ N ₂ P ₄ Pt • C ₆ H ₆ • H ₂ O
Molare Masse [g/mol]	1377.01 + 2 x 84.93	1180.56 + 84.93	1139.75 + 78.11 + 18.0
Farbe, Habitus	blassgelber Block	farbloser Block	farbloser Block
Größe [mm]	0.2 x 0.15 x 0.1	0.15 x 0.1 x 0.08	0.15 x 0.1 x 0.02
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12.8914(2)	10.7878(5)	10.5616(5)
<i>b</i> [Å]	21.1807(3)	11.1356(6)	12.6596(5)
<i>c</i> [Å]	13.4696(2)	12.8203(5)	13.3957(5)
α [°]	90.00	86.303(4)	66.260(4)
β [°]	107.037(2)	71.929(4)	67.606(4)
γ [°]	90.00	64.760(5)	71.935(4)
<i>V</i> [Å ³]	3516.46(9)	1320.22(11)	1489.66(11)
<i>Z</i>	2	1	1
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.478	1.592	1.374
μ [mm ⁻¹]	2.506	3.220	2.504
Strahlung [Å]	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073	MoK α 0.71073
<i>F</i> (000)	1600	632	640
θ -Bereich [°]	4.16-26.00	4.19-26.00	4.22-25.00
<i>T</i> [K]	173	173	100
Indizierungsbereich <i>h</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Indizierungsbereich <i>k</i>	-26 ≤ <i>k</i> ≤ 26	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
Indizierungsbereich <i>l</i>	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
gesammelte Reflexe	35083	13512	13792
unabhängige Reflexe	6888	5184	5216
beobachtete Reflexe	5953	4370	4943
<i>R</i> _{int}	0.0303	0.0583	0.0569
<i>S</i>	1.040	0.912	1.019
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > σI_0)	0.0345, 0.0850	0.0387, 0.0724	0.0335, 0.0657
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (alle Daten)	0.0411, 0.0901	0.0480, 0.0740	0.0376, 0.0671
Wichtungsschema ^b	0.0445, 12.1543	0.0257, 0.0	0.0258, 0.0
Restdichten [e/Å ³]	-1.470, 2.984	-0.740, 1.024	-0.834, 1.061
Gerät	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Anmerkung	—	—	H-Atome an Wasser nicht gefunden

a: $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b: $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$;
 $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$; $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$

10.3 Literaturverzeichnis

- [1] F. Krafft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 660-671.
- [2] H. W. Prinzler, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 78, 1-13.
- [3] P. Thenard, *Liebigs Ann. Chem.* **1845**, 55, 27-45.
- [4] A. W. Hofmann, *Deut. Chem. Ges. Ber.* **1871**, 4, 205.
- [5] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 243-251.
- [6] W. Reppe, W. J. Sweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104-116.
- [7] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4176-4211.
- [8] E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821-1823.
- [9] N. Miyaara, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866-867.
- [10] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4992-4998.
- [11] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470.
- [12] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 195-206.
- [13] S. A. Colebrooke, S. B. Duckett, J. A. B. Lohman, R. Eisenberg, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2459-2474.
- [14] W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5548-5550.
- [15] J. Halpern, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1983**, 18, 307-310.
- [16] A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 10-11.
- [17] M. L. Clarke, D. J. Cole-Hamilton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2000**, 2065-2066.
- [18] M. C. Simpson, D. J. Cole-Hamilton, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 155, 163-207.
- [19] M. L. Clarke, G. L. Holliday, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1093-1103.
- [20] J. V. Kingston, A. Ellern, J. G. Verkade, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 4960-4963.
- [21] J. G. Verkade, P. B. Kisanga, *Tetrahedron* **2003**, 59, 7819-7858.
- [22] M. Elfferding, *Cyclopentadienylphosphazen-Constrained-Geometry-Komplexe der 4. Gruppe und ausgewählter Hauptgruppenelemente, Dissertation*, Philipps-Universität Marburg **2011**.
- [23] P. Molina, M. J. Vilaplana, *Synthesis* **1994**, 1197-1218.
- [24] H. Stolzenberg, B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, F. G. Püehlhofer, R. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4263-4271.
- [25] T.-W. Chiu, Y.-H. Liu, K.-M. Chi, Y.-S. Wen, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6425-6430.
- [26] I. A. Koppel, R. Schwesinger, T. Breuer, P. Burk, K. Herodes, I. Koppel, I. Leito, M. Mishima, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9575-9586.
- [27] D. W. Allen, *Organophosphorus Chem.* **1989**, 20, 1-51.
- [28] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schroedel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 379-393.
- [29] E. Fluck, R. Hoesle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 458, 103-107.
- [30] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, 54, 1774-1782.

- [31] M. R. Mazieres, C. Roques, M. Sanchez, J. P. Majoral, R. Wolf, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2109-2118.
- [32] J. F. Kögel, B. Oelkers, B. Kovačević, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17768-17774.
- [33] L. Riesel, R. Friebe, A. Bergemann, D. Sturm, *Heteroat. Chem.* **1991**, *2*, 469-472.
- [34] N. J. Rahier, J.-N. Volle, M. A. Lacour, M. Taillefer, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6645-6650.
- [35] K. Lux, *Organo-Phosphor-Chalkogenide und elektronenreiche Phosphane, Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität München **2010**.
- [36] D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guerin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947.
- [37] C. Beddie, E. Hollink, P. Wei, J. Gault, D. W. Stephan, *Organometallics* **2004**, *23*, 5240-5251.
- [38] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635-646.
- [39] A. Bauer, N. W. Mitzel, A. Schier, D. W. H. Rankin, H. Schimdbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 323-328.
- [40] M. Bolte, R. Panisch, T. Mueller, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, o929-o930.
- [41] S. G. Kleemann, E. Fluck, J. C. Tebby in *Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance data*, CRC Press, Boca Raton, **1991**, (Hrsg.: J. C. Tebby), S. 49-63.
- [42] S. Cadars, A. Lesage, M. Trierweiler, L. Heux, L. Emsley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 92-103.
- [43] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1469-1470.
- [44] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40-48.
- [45] J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard, J. B. Robert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4593-4596.
- [46] H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *Chem. Commun.* **1968**, 1665.
- [47] S. Sörensen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5900-5902.
- [48] M.-P. Simonnin, R.-M. Lequan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204-1205.
- [49] W. G. Bentrude, W. N. Setzer in *Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH Weinheim, **1987**, (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), S. 365-390.
- [50] B. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409-430.
- [51] D. G. Gorenstein in *Phosphorus-31 NMR: Principles and applications*, Academic Press, INC., Orlando, **1984**, S. 37-56.
- [52] O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**.

- [53] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19.
- [54] C. Overlaender, J. J. Tirree, M. Nieger, E. Niecke, C. Moser, S. Spirk, R. Pietschnig, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 46-48.
- [55] R. T. Boere, J. D. Masuda, P. Tran, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5585-5591.
- [56] L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, *168*, 810-813.
- [57] N. M. Boag, A. J. Guest, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, o4606, o4606/4601-o4606/4606.
- [58] P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150.
- [59] K. Kuchitsu, T. Shibata, A. Yokozeki, C. Matsumura, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2584-2587.
- [60] L. Riesel, R. Friebe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 85-91.
- [61] F. W. Hoffmann, D. H. Wadsworth, H. D. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3945-3948.
- [62] H. Bock, M. Kremer, B. Solouki, M. Binnewies, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 315-320.
- [63] L.-S. Wang, H.-B. Kang, Z.-W. Wang, C.-G. Wang, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2007**, *182*, 227-236.
- [64] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage ed., Berlin, **1995**.
- [65] F. Weller, D. Nussbaer, K. Dehnicke, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 322-325.
- [66] M. B. Hursthouse, N. P. C. Walker, C. P. Warrens, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1043-1047.
- [67] C. J. Barner, T. J. Collins, B. E. Mapes, B. D. Santarsiero, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4322-4323.
- [68] M. B. Hursthouse, R. L. Short, P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Acta Cryst.* **1988**, *C44*, 1731-1733.
- [69] E. Pohl, H. J. Gosink, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1280-1283.
- [70] B. Neumueller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 369-376.
- [71] H. Gilman, W. E. Catlin, *Org. Synth.* **1926**, *6*, No pp given.
- [72] H. Günther, *NMR Spectroscopy*, 3. Edition ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [73] R. T. Hawkins, W. J. Lennarz, H. R. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3053-3059.
- [74] N. M. Scott, T. Schareina, O. Tok, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3297-3304.
- [75] E. P. Flindt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *487*, 119-129.
- [76] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 88. Auflage ed., Boca Raton, **2008**.
- [77] C. J. Carmalt, V. Lomeli, B. G. McBurnett, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **1997**, 2095-2096.
- [78] S. Burck, D. Gudat, K. Naettinen, M. Nieger, M. Niemeyer, D. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5112-5119.
- [79] N. M. Zaripov, V. A. Naumov, L. L. Tuzova, *Phosphorus* **1974**, *4*, 179-182.

- [80] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414-3425.
- [81] F. Weinhold, in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Ed.: P. v. R. Schleyer), Wiley, Chichester, U.K., **1998**.
- [82] K. Karaghiosoff in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, Chichester, **1996**, Vol. 6, (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), S. 3612-3617.
- [83] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff in *Handbook of phosphorus-31 nuclear magnetic resonance*, CRC Press, Boca Raton, **1991**, (Hrsg.: J. C. Tebbby), S. 29-44.
- [84] M. R. Mazieres, M. Sanchez, J. Bellan, R. Wolf, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1986**, *26*, 97-99.
- [85] A. A. Tolmachev, A. N. Kostyuk, E. S. Kozlov, *Zh. Obshch. Khim.* **1989**, *59*, 719-720.
- [86] G. Jochem, F. Breitsameter, A. Schier, A. Schmidpeter, *Heteroat. Chem.* **1996**, *7*, 239-247.
- [87] K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, **1990**, (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), S. 463-471.
- [88] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *29*, 73-109.
- [89] G. Jochem, *Durch Ylidsubstituenten stabilisierte Verbindungen des niederkoordinierten Phosphors, Dissertation*, LMU München **1994**.
- [90] H. Gruetzmacher, H. Pritzkow, M. Stephan, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2381-2388.
- [91] A. W. Frank in *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley-Interscience, New York, **1972**, (Hrsg.: G. M. Kosolapoff, L. Maier), S. 263.
- [92] R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, M. R. Siqueira, F. Squizani, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, E357-E358.
- [93] A. Orthaber, J. H. Albering, F. Belaj, R. Pietschnig, *J. Fluorine Chem.* **2010**, *131*, 1025-1031.
- [94] E. Urnezis, J. D. Protasiewicz, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 369-372.
- [95] J. Beckmann, A. Duthie, P. Fesser, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o2151-o2152.
- [96] E. P. Flindt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *447*, 97-104.
- [97] G. Magro, B. Donnadiou, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2151-2159.
- [98] K. Tani, T. Yamagata, K. Nagata, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1274-1276.
- [99] H. Du, B. Zhao, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8590-8591.
- [100] T. Lee, J. F. Peng, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 3547-3554.
- [101] G. Magro, B. Donnadiou, G. Spataro, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3885-3892.
- [102] F. Palacios, J. Pagalday, V. Piquet, F. Dahan, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 292-296.
- [103] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1271-1285.
- [104] H. G. Mardersteig, L. Meinel, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 254-261.

- [105] H. G. Ang, Y. M. Cai, L. L. Koh, W. L. Kwik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 850-852.
- [106] N. L. S. Yue, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, 20, 2303-2308.
- [107] J. Zhu, J.-X. Dai, Q.-F. Zhang, *Acta Cryst.* **2007**, E63, o363-o364.
- [108] A. V. Yatsenko, S. V. Medvedev, L. A. Aslanov, N. S. Yashina, V. S. Petrosyan, *Zh. Strukt. Khim.* **1986**, 27, 170-172.
- [109] J. M. Burke, J. A. K. Howard, T. B. Marder, C. Wilson, *Acta Cryst.* **2000**, C56, 1354-1355.
- [110] N. Bricklebank, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Acta Cryst.* **1993**, C49, 1017-1018.
- [111] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [112] H. G. Mardersteig, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 375, 272-280.
- [113] C. A. Dyker, N. Burford, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 28-36.
- [114] G. Jugie, J. P. Laussac, J. P. Laurent, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 3455-3458.
- [115] U. Monkowius, S. Nogai, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2003**, 987-991.
- [116] J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114-123.
- [117] D. L. Black, R. C. Taylor, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1116-1120.
- [118] M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5007-5014.
- [119] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondy, I. Manners, *New J. Chem.* **2000**, 24, 447-453.
- [120] F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 213-223.
- [121] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1977**, 31, 645-650.
- [122] E. Fluck, R. M. Reinisch, *Chem. Ber.* **1963**, 96, 3085-3090.
- [123] H. Prakash, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2200-2203.
- [124] J. K. Ruff, W. J. Schlientz, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 84-90.
- [125] V. Y. Kukushkin, A. I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 176, 79-81.
- [126] W. E. Swartz, Jr., J. K. Ruff, D. M. Hercules, *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5227-5229.
- [127] C. Knapp, R. Uzun, *Acta Cryst.* **2010**, E66, o3185.
- [128] S. R. Winter, G. W. Cornett, E. A. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, 339-346.
- [129] R. J. Kinney, W. D. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7902-7915.
- [130] I. Svorstoel, H. Hoeiland, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1984**, B38, 885-893.
- [131] E. V. Dehmlow, J. Wilkenloh, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 5489-5492.
- [132] F. J. Lalor, L. H. Brookes, G. Ferguson, M. Parvez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 245-248.
- [133] B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Mace, P. R. Raithby, M. D. Vargas, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 321, 409-416.
- [134] J. Grebe, S. Schlecht, F. Weller, K. Harms, G. Geiseler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 633-636.

- [135] R. Bartsch, M. Freytag, S. Goller, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.* **2001**, *56*, 1319-1321.
- [136] M.-A. Lacour, M. Zablocka, C. Duhayon, J.-P. Majoral, M. Taillefer, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2677-2682.
- [137] M. A. Beckett, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, J. L. Timmis, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, o319.
- [138] G. R. Lewis, I. Dance, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 299-306.
- [139] C. Knapp, R. Uzun, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, o3186.
- [140] A. A. Boraei, W. W. du Mont, F. Ruthe, P. G. Jones, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, o318-o320.
- [141] A. M. Z. Slawin, M. B. Smith, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4575-4581.
- [142] A. F. Cameron, I. R. Cameron, R. Keat, *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1373-1377.
- [143] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909-915.
- [144] R. Appel, I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131-144.
- [145] B. Paz-Michel, M. Cervantes-Vazquez, M. A. Paz-Sandoval, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3094-3102.
- [146] W. D. Jones, V. L. Kuykendall, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2615-2622.
- [147] B. A. Paz-Michel, F. J. González-Bravo, L. S. Hernández-Muñoz, M. A. Paz-Sandoval, *Organometallics* **2010**, *29*, 3709-3721.
- [148] N. A. Barnes, A. K. Brisdon, M. Nieuwenhuyzen, R. G. Pritchard, G. C. Saunders, *J. Fluorine Chem.* **2007**, *128*, 943-951.
- [149] X.-H. Han, Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *561*, 157-165.
- [150] M.-M. Wei, M. Garcia-Melchor, J.-C. Daran, C. Audin, A. Lledos, R. Poli, E. Deydier, E. Manoury, *Organometallics* **2012**, *31*, 6669-6680.
- [151] W. J. Grigsby, B. K. Nicholson, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 362-364.
- [152] C. Sui-Seng, F. Belanger-Gariepy, D. Zargarian, *Acta Cryst.* **2003**, *E59*, m618-m619.
- [153] S. J. Coles, P. Faulds, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, G. C. Ranger, A. J. Toner, N. M. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 234-240.
- [154] J. K.-P. Ng, S. Chen, G.-K. Tan, P.-H. Leung, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3124-3134.
- [155] S. O. Grim, R. L. Keiter, W. McFarlane, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1133-1137.
- [156] A. Okruszek, J. G. Verkade, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1979**, *7*, 235-240.
- [157] H. G. Alt, R. Baumgaertner, H. A. Brune, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1694-1703.
- [158] M. H. Johansson, S. Otto, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, e12-e15.
- [159] W. E. Hill, B. G. Rackley, L. M. Silva-Trivino, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 51-56.
- [160] I. Maulana, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8638-8645.
- [161] A. Immirzi, A. Musco, P. Zambelli, G. Carturan, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, L13-L14.

- [162] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5850-5858.
- [163] K. J. Moynihan, C. Chieh, R. G. Goel, *Acta Cryst.* **1979**, B35, 3060-3062.
- [164] P. B. Brenner, *Boryl- und Borylenplatinkomplexe, Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2012**.
- [165] M. Blug, X.-F. Le Goff, N. Mézailles, P. Le Floch, *Organometallics* **2009**, 28, 2360-2362.
- [166] *CrysAlisCCD*, Version 1.171.35.11 (release 16-05-2011 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., UK, **2011**.
- [167] *CrysAlisRED*, Version 1.171.35.11 (release 16-05-2011 CrysAlis171.NET), Oxford Diffraction Ltd., UK, **2011**.
- [168] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [169] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [170] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [171] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.
- [172] *SCALE3 ABSPACK*, An Oxford Diffraction Program, Oxford Diffraction Ltd., UK, **2005**.
- [173] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

